

# **ESTUDO PRÉVIO DA QUEIMA DE CARVÃO DE CORTIÇA EM LEITO FLUIDIZADO E OBTENÇÃO DE DADOS CINÉTICOS**

*António Manuel da Silva Beça*

**Dissertação de Mestrado Integrado**

Orientadores na FEUP: Prof. Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho  
e Doutor Nelson Augusto Rangel Moreira



**FEUP**

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

Porto, Janeiro de 2011







## Resumo

Nesta dissertação estuda-se o comportamento apresentado na queima de cargas de partículas de carvão de cortiça em leito fluidizado. A linha de trabalho pretendida foi a mesma que já tinha sido executada por outros trabalhos de investigação nesta área mas agora com a particularidade de se utilizar carvão obtido a partir de resíduos e de rolhas de cortiça.

Numa primeira fase amostras de resíduos de cortiça e de cortiça proveniente de rolhas trituradas foram carbonizadas à temperatura de 850 °C numa corrente de N<sub>2</sub>. Preparadas as amostras de carvão vegetal a testar estas foram queimadas num leito fluidizado borbulhante. Foram testados quatro tamanhos de partículas, 1,6 mm, 2,2 mm, 2,8 mm e 3,6 mm, para as temperaturas do leito de 650, 750, 800 e 850 °C e para o caudal de ar de  $U/U_{mf} = 1,5$ . Lançada uma determinada carga de carvão vegetal no leito, mediu-se e registou-se a concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de escape e a evolução da temperatura do leito ao longo da sua combustão. A partir deste registo foi possível determinar, a partir de um modelo de combustão de cargas de carbono em leito fluidizado e na suposição de que as partículas mantinham a sua densidade constante, a taxa de reacção de combustão e daí a importância dos parâmetros difusivos e cinéticos no controlo da reacção.

Dos resultados obtidos constata-se que o controlo é predominantemente cinético e dos valores da constante da taxa da reacção em fase heterogénea obteve-se uma equação de Arrhenius para estes tipos de carvão vegetal.



## Abstract

In this thesis it is studied the combustion of batches of cork charcoal particles in a bubbling fluidized bed. First, samples of two cork types were pyrolysed in a flow of nitrogen at 850 °C. Then cork char samples of four different sizes, 1,6 mm, 2,2 mm, 2,8 mm and 3,6 mm, were burned in a bubbling fluidized bed reactor at the temperatures of 650, 750, 800 and 850 °C. After a batch of char particles was thrown into the bed, the CO<sub>2</sub> concentration in the exhaust gases was measured and registered. The same was done with the bed temperature. With these data and through a mathematical model for batch combustion of constant density of carbon particles in a bubbling fluidized bed, the reaction rate and the importance of kinetic and diffusive parameters on the control of the combustion reaction was assessed.

Results show that the control is predominantly kinetic, and an Arrhenius type equation was obtained for forecast the heterogeneous phase reaction constant for these types of chars.





## **Agradecimentos**

Agradeço ao Professor Carlos Pinho a disponibilidade para supervisionar este relatório, que pela sua experiência e conhecimento, foi uma grande ajuda nas fases de ensaios e de escrita da dissertação.

Ao Doutor Nelson Rangel fico muito grato pela disponibilidade total que teve comigo durante a realização da tese, principalmente na parte experimental onde sempre se prontificou a dar sugestões e a partilhar conhecimentos sobre a instalação.

Agradeço também ao Eng.º Vítor Ferreira que sempre se prontificou a ajudar-me e à Eng.<sup>a</sup> Teresa Pimenta que durante a minha estadia no Laboratório de Combustão foi a minha companheira de gabinete, pela sua prestabilidade e, não menos importante, boa disposição.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e aos meus irmãos que sempre acreditaram em mim e aos meus avós que sei que iriam ficar contentes.

Aproveito também para agradecer aos amigos que sempre estiveram presentes neste longo percurso académico e claro sem esquecer os amigos da sala de estudo das quintas-feiras à noite.

A todos os meus sinceros agradecimentos.



# Índice

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Símbolos .....</b>	<b>xv</b>
<b>1. Propósito e Estruturação do Trabalho .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introdução.....</b>	<b>3</b>
2.1 Considerações Gerais .....	3
2.2 Biomassa .....	5
2.3 Leito Fluidizado .....	9
2.4 Queima de Carvão em Leito Fluidizado.....	14
2.5 Aproveitamentos de Subprodutos de Biomassa.....	15
2.6 Mecanismos de Combustão e Controlo de Reacção.....	16
2.7 Modelo de Fluidização em Duas Fases.....	18
2.7.1 Determinação Experimental da Resistência Global da Reacção .....	19
<b>3. Considerações Sobre a Instalação e o Procedimento Experimental.....</b>	<b>23</b>
3.1 Descrição da Instalação .....	23
3.1.1 Leito Fluidizado .....	25
3.1.2 Distribuidor.....	26
3.1.3 Alimentação do Gás .....	27
3.1.4 Resistência Eléctrica .....	27
3.1.5 Isolamento Térmico .....	28
3.1.6 Termopar .....	28
3.1.7 Controlador de Temperatura .....	28
3.1.8 Analisador.....	29
3.1.9 Sistemas de Aquisição de Dados .....	29
3.2 Caracterização do Carvão de Cortiça .....	30
3.2.1 Descrição do Processo de Obtenção do Carvão.....	30
3.2.2 Separação Granulométrica.....	34
3.2.3 Características das Partículas de Carvão de Cortiça.....	34
3.3 Caracterização do Leito .....	35
3.3.1 Velocidade Mínima de Fluidização.....	36

3.4	Procedimento Experimental para os Ensaios de Queima de Partículas .....	37
<b>4.</b>	<b>Resultados dos Ensaios de Combustão .....</b>	<b>39</b>
4.1	Ensaios de Queima de Partículas .....	39
4.2	Evolução da Concentração Volúmica de CO <sub>2</sub> nos Gases Queimados .....	40
4.2.1	Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO <sub>2</sub> para a Temperatura de 650 °C.....	41
4.2.2	Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO <sub>2</sub> para a Temperatura de 750 °C.....	42
4.2.3	Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO <sub>2</sub> para a Temperatura de 800 °C.....	43
4.2.4	Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO <sub>2</sub> para a Temperatura de 850 °C.....	44
4.3	Taxa de Recuperação de Carbono .....	45
4.4	Resistência à Queima .....	45
4.4.1	Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 650 °C .....	47
4.4.2	Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 750 °C .....	48
4.4.3	Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 800 °C .....	49
4.4.4	Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 850 °C .....	50
4.5	Dados Cinéticos Para os Dois Tipos de Carvões .....	51
4.5.1	Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 650 °C .....	52
4.5.2	Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 750 °C .....	53
4.5.3	Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 800 °C .....	54
4.5.4	Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 850 °C .....	55
<b>5.</b>	<b>Comparação e Avaliação dos Resultados .....</b>	<b>59</b>
5.1	Obtenção dos Parâmetros Cinéticos para os Carvões Estudados.....	59
5.1.1	Temperatura das Partículas .....	60
5.1.2	Obtenção dos Parâmetros Cinéticos .....	62

5.1.3	Correlações Gerais .....	65
<b>6.</b>	<b>Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>67</b>
<b>Anexos.....</b>		<b>69</b>
	Anexo A – Análises dos Carvões Ensaaiados.....	69
	Anexo B – Calibração da Placa Orifício.....	70
<b>Referências Bibliográficas .....</b>		<b>71</b>



## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1-</b> Os principais tipos de combustão de biomassa na indústria.....	10
<b>Figura 2.2</b> – Vários regimes de fluidização (adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (d) transporte pneumático – fluidização circulante ..	11
<b>Figura 2.3</b> - (a) altura do leito em repouso; (b) altura do leito em estado de fluidização incipiente; (c) bolhas gasosas em leitos fluidizados.....	13
<b>Figura 2.4</b> – Formas esféricas.....	14
<b>Figura 3.1</b> - Esquema da instalação.....	24
<b>Figura 3.2</b> – Imagem do leito fluidizado. ....	25
<b>Figura 3.3</b> – Imagem da tubeira convergente. ....	25
<b>Figura 3.4</b> – Imagem do distribuidor.....	26
<b>Figura 3.5</b> – Furos do distribuidor.....	26
<b>Figura 3.6</b> – Alimentação do gás ao leito. ....	27
<b>Figura 3.7</b> – Medidor de caudal de placa orifício.....	27
<b>Figura 3.8</b> – Leito fluidizado envolto por um isolamento térmico de fibra cerâmica. .	28
<b>Figura 3.9</b> – Controlador de temperatura. ....	28
<b>Figura 3.10</b> – Analisador de CO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 3.11</b> - Placas de aquisição de dados. ....	29
<b>Figura 3.12</b> - Curvas de temperaturas da pirólise para a cortiça triturada. Todas as curvas tinham o termopar inicialmente dentro do reactor. ....	33
<b>Figura 3.13</b> - Curvas de temperaturas da pirólise para as rolhas de cortiça. Todas as curvas tinham o termopar inicialmente dentro do reactor. ....	33
<b>Figura 3.14</b> - Crivo vibratório RETSCH. ....	34
<b>Figura 4.1</b> - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO <sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 650°C. Caso a) $d_t= 1,8$ mm; Caso b) $d_t= 3,6$ mm.....	41
<b>Figura 4.2</b> - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO <sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 750°C. Caso a) $d_t= 1,8$ mm; Caso b) $d_t= 3,6$ mm.....	42
<b>Figura 4.3</b> - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO <sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 800°C. Caso a) $d_t= 1,8$ mm; Caso b) $d_t= 3,6$ mm.....	43
<b>Figura 4.4</b> - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO <sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 850°C. Caso a) $d_t= 1,8$ mm; Caso b) $d_t= 3,6$ mm.....	44

<b>Figura 4.5</b> - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça. ....	47
<b>Figura 4.6</b> - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça. ....	48
<b>Figura 4.7</b> - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça. ....	49
<b>Figura 4.8</b> - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça. ....	50
<b>Figura 4.9</b> - Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50% de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.....	52
<b>Figura 4.10</b> – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50% de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.....	53
<b>Figura 4.11</b> – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50% de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.....	54
<b>Figura 4.12</b> – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50% de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.....	55
<b>Figura 5.1</b> - Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono a queimar em combustão incompleta à superfície.....	61
<b>Figura 5.2</b> - Representação de Arrhenius para o carvão de cortiça triturada. ....	63
<b>Figura 5.3</b> - Representação de Arrhenius para o carvão de rolhas de cortiça. ....	64
<b>Figura B.1</b> - Curva de calibração do medidor de placa de orifício para ar, foi calibrada pelo método do deslocamento positivo. ....	70



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (base seca) (Bridgwater, 2001). .....	7
<b>Tabela 3.1</b> – Percentagem de perda de massa de 15 pesagens de cortiça triturada após a pirólise. ....	31
<b>Tabela 3.2</b> - Perda de massa de 15 pesagens de rolhas de cortiça após a pirólise. ....	32
<b>Tabela 3.3</b> - Peneiros segundo a norma DIN e diâmetros médios das partículas de carvão. ....	34
<b>Tabela 3.4</b> - Resultados obtidos para a caracterização das partículas de carvão de cortiça triturada. ....	35
<b>Tabela 4.1</b> - Valores obtidos do caudal volumétrico, caudal mássico e velocidade de mínima de fluidização. ....	40
<b>Tabela 4.2</b> – Taxas de recuperação do carbono para o carvão de cortiça triturada e carvão de rolhas de cortiça. ....	45
<b>Tabela 4.3</b> - Valores de $Sh$ e $kc$ obtidos das rectas de ajuste dos valores instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência de 25 e 50 % de queima. Partículas de carvão de cortiça triturada. ....	56
<b>Tabela 4.4</b> - Valores de $Sh$ e $kc$ obtidos das rectas de ajuste dos valores instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência de 25 e 50 % de queima. Partículas de carvão de rolhas de cortiça. ....	56
<b>Tabela 4.5</b> - Peso Relativo da resistência cinética para a queima de partículas de carvão de cortiça triturada. ....	57
<b>Tabela 4.6</b> - Peso Relativo da resistência cinética para a queima de partículas de carvão de rolhas de cortiça ....	58
<b>Tabela 5.1</b> - Temperaturas do leito (nominal), temperatura da partícula e constantes cinéticas para 25 e 50 % de queima. ....	63
<b>Tabela 5.2</b> - Energia de activação e factor pré-exponencial para os dois tipos de carvão. ....	64
<b>Tabela A.1</b> - Análise imediata da amostra de carvão de cortiça triturada. ....	69
<b>Tabela A.2</b> - Propriedades físicas da amostra de carvão de cortiça triturada. ....	69
<b>Tabela A.3</b> - Análise da amostra de carvão de rolhas de cortiça. ....	69
<b>Tabela A.4</b> - Propriedades físicas da amostra de carvão de rolhas de cortiça. ....	69



## Lista de Símbolos

$A$	Factor pré-exponencial da equação de Arrhenius, m/s
$A_0$	Razão entre área do distribuidor e o número de furos, m <sup>2</sup>
$A_t$	Área da secção recta do leito, m <sup>2</sup>
$c_b$	Concentração molar de oxigénio na fase de bolhas do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$c_s$	Concentração molar de oxigénio na superfície da partícula, kmol/m <sup>3</sup>
$c_{O_2}$	Concentração molar de oxigénio, kmol/m <sup>3</sup>
$c_0$	Concentração molar de O <sub>2</sub> à entrada do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$c_{CO_2}$	Concentração molar de CO <sub>2</sub> , kmol/m <sup>3</sup>
$c_H$	Concentração molar de O <sub>2</sub> à saída do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$c_p$	Concentração molar de O <sub>2</sub> na fase densa do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$D$	Diâmetro do leito, m
$d$	Diâmetro das partículas de carvão num determinado instante, m, mm
$d_{eb}$	Diâmetro equivalente das bolhas, m, mm
$D_G$	Difusividade de um gás no ar, m <sup>2</sup> /s
$d_i$	Diâmetro inicial das partículas de carvão, m, mm
$d_p$	Diâmetro médio das partículas de areia, m, mm
$E_a$	Energia de activação, J/kmol
$f$	Fracção queimada
$f_c$	Fracção mássica de carbono numa carga
$g$	Aceleração da gravidade, m <sup>2</sup> /s
$H$	Altura do leito, m, mm
$h$	Altura no leito acima do distribuidor, m, mm
$H_{mf}$	Altura do leito no regime de fluidização incipiente, m, mm
$k$	Constante da taxa de consumo de O <sub>2</sub> na fase densa do leito, s <sup>-1</sup>
$K$	Constante global da taxa de reacção, m/s
$k'$	Constante adimensionalizada da taxa de consumo de O <sub>2</sub>
$k_c$	Constante da taxa de reacção em fase heterogénea, m/s
$k_{ci}$	Constante da taxa de reacção em fase heterogénea para o ponto $i$ , m/s
$m$	Massa de uma carga de carvão, kg, g
$m_c$	Massa de carbono numa carga de carvão, kg, g
$m_{cf}$	Massa de carbono consumido na fracção $f$ , kg, g

$n$	Inverso do volume molar padrão de um gás perfeito, kmol/m <sup>3</sup>
$N$	Número total de partículas presentes no leito
$n$	Ordem da reacção
$N_c$	Número de partículas de carbono/ carvão numa carga
$R_O$	Taxa instantânea de consumo de carbono, kmol/s
$R_{O_2}$	Taxa de consumo de oxigénio por unidade de volume da fase densa, kmol/m <sup>3</sup> s
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos, J/kmol K
$Re_p$	Número de Reynolds da partícula (adimensional)
$Sh$	Número de Sherwood da partícula (adimensional)
$T$	Temperatura, K, °C
$t$	Tempo, s
$t_f$	Tempo de queima da fracção f da carga, s
$T_p$	Temperatura da partícula de carvão, °C, K
$U$	Velocidade de aproximação do ar, m/s
$U_{mf}$	Velocidade mínima de fluidização, m/s
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico de ar, m <sup>3</sup> /s
$X$	Número de vezes que o gás dentro de uma bolha é trocado com a fase densa durante a subida da bolha no leito

### **Letras gregas**

$\beta$	Parâmetro $(1 - U_{mf}/U)$
$\varepsilon$	Porosidade média do leito borbulhante
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito nas condições mínimas de fluidização
$\emptyset$	Esfericidade das partículas de areia
$\mu$	Viscosidade do ar de fluidização, Pa s
$\rho$	Massa volúmica do ar de fluidização, kg/m <sup>3</sup> , g/m <sup>3</sup>
$\rho_b$	Massa volúmica do leito borbulhante, kg/m <sup>3</sup> , g/m <sup>3</sup>
$\rho_c$	Massa de carbono por unidade de volume da partícula, kg/m <sup>3</sup> , g/m <sup>3</sup>
$\rho_{carvão}$	Massa volúmica da partícula de carvão, kg/m <sup>3</sup> , g/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Massa volúmica das partículas de inertes, kg/m <sup>3</sup> , g/m <sup>3</sup>
$\vartheta_{CO_2}$	Fracção molar ou volúmica de CO <sub>2</sub> nos gases queimados

## **Abreviaturas**

CLF	Combustão em Leito Fluidizado
LFB	Leito fluidizado de regime borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
EIA	Energy Information Administration
IEA	International Energy Agency
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
EEA	European Environment Agency
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
ADENE	Agência para a energia
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
LRU	Lamas Residuais Urbanas
C	Carbono
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H	Hidrogénio
K	Potássio
Na	Sódio
N <sub>2</sub>	Azoto
Cl	Cloro
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso



## 1. Propósito e Estruturação do Trabalho

O propósito deste trabalho é estudar a fase da queima do resíduo sólido carbonoso de biomassa em leito fluidizado borbulhante, e assim fazer a análise dos mecanismos de queima que ocorrem nesta fase e também obter dados cinéticos e difusivos. É de todo o interesse possuir estudos sobre a queima, da maior variedade possível de partículas de carbono, para se poder quantificar essa mesma variabilidade. Para esse efeito temos dois diferentes tipos de carvão de cortiça para os quais se vai fazer o estudo sobre a queima das partículas de carbono.

Normalmente a combustão de carvões em leito fluidizado ocorre entre os 800 e 900 °C, na maioria das vezes, mas também se pode trabalhar com temperaturas mais baixas, da ordem dos 600 - 750 °C, de forma a acentuar-se o controlo cinético da reacção de combustão e ainda fazer sobressair fenómenos que são atenuados quando a reacção se dá a temperaturas mais elevadas (Fennel *et al.*, 2007). Isso pode-se verificar na queima de finos resultantes da fragmentação que poderá ocorrer no seio do leito fluidizado ou acima da superfície livre deste, assim como a queima de hidrocarbonetos pesados libertados durante a pirólise que ocorre em simultâneo no leito. A queima de partículas finas para temperaturas do leito elevadas dar-se-á simultaneamente com a combustão das partículas em estudo, não havendo a possibilidade de individualizar, na corrente de CO<sub>2</sub> à saída do reactor, a parte inerente à queima das partículas principais e a parte inerente à queima destas partículas acessórias cujo número e tamanho é de difícil quantificação. Para temperaturas mais baixas do leito, consegue-se inibir, pelo menos parcialmente, a combustão associada aos finos sólidos e líquidos, particularmente estes últimos como se irá ver, e associar com mais exactidão o CO<sub>2</sub> presente nos gases queimados à taxa de combustão efectiva das partículas principais (Moreira, 2007).

Numa primeira fase, efectuaram-se ensaios de queima de carvão para temperaturas de 750 °C e 850 °C, com um caudal de ar de  $U/U_{mf} = 1,5$ , uma massa de carga das partículas de 1 g e diferentes granulometrias das partículas (3,15 mm <  $d_p$  < 4,00 mm; 2,50 mm <  $d_p$  < 3,15 mm; 2,00 mm <  $d_p$  < 2,50 mm; 1,60 mm <  $d_p$  < 2,00 mm). Numa fase posterior, efectuaram-se ensaios de queima de carvão para temperaturas de 650 e 800 °C com os mesmos parâmetros de caudal de ar, massa de carga das partículas e granulometrias.

Este trabalho segue uma linha estruturada de seis capítulos. Neste Capítulo 1 mostra-se o propósito e a estruturação do trabalho. No Capítulo 2 é feita uma introdução, onde também é referida a teoria da fluidização em duas fases aplicada à determinação da resistência global à queima de partículas, apresentando-se expressões para o cálculo dessas resistências. No Capítulo 3 descreve-se a instalação experimental que serviu de base aos ensaios laboratoriais, faz-se a caracterização geométrica das partículas dos carvões vegetais ensaiados e descreve-se o procedimento experimental adoptado. Seguidamente, no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da queima de cargas de partículas dos dois tipos de carvão, carvão de resíduo de cortiça triturado e carvão de rolhas de cortiça. Para aferição dos

dados experimentais conseguidos, no Capítulo 5 é feita a comparação dos valores dos números de Sherwood e das energias de activação obtidos com os publicados na literatura. São também apresentadas expressões que correlacionam os valores da constante cinética da taxa da reacção em fase heterogénea com a temperatura para os dois carvões testados. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo 6.



## **2. Introdução**

### **2.1 Considerações Gerais**

O consumo de energia a nível mundial tem aumentado de forma crescente e contínua a partir da revolução industrial tendo como principal processo a queima de combustíveis fósseis. Este uso abusivo dos combustíveis fósseis que sustentou o desenvolvimento das sociedades civilizadas ao longo dos últimos 200 anos provocou danos ambientais que agora começam a ganhar grande visibilidade. De acordo com a EIA (2006) prevê-se um aumento do consumo de energia de cerca de 2 % ao ano entre 2003 até 2030. Nos países que não pertencem à OCDE prevê-se que o consumo até 2030 seja mais de duas vezes superior ao actual, enquanto nos países da OCDE o crescimento não será tão acentuado (Coelho, 2007).

O carvão mineral e a lenha foram, até aos finais do século XVIII e início do XIX, as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. Porém, por volta de 1930, esta situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. Todavia, as crises do petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste combustível fóssil, o que levou a iniciarem-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir das diversas fontes renováveis de energia, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química e que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo (Mesa, 2003).

Note-se que, em 2002, a utilização de carvão foi responsável por 39 % do total de electricidade produzida no mundo e que este combustível continuará a ter um papel de destaque – estima-se que este valor se mantenha relativamente inalterado no ano de 2031. Entre os factores que sustentam esta projecção, e que tornam espectável que o carvão continue a assumir-se como uma fonte energética preponderante (a produção de electricidade será responsável por 95 % do aumento da procura de carvão até essa data) destacam-se: a fiabilidade no fornecimento (estima-se que as reservas deste combustível sejam suficientes para satisfazer as necessidades nos próximos séculos); o baixo custo, comparativamente com outras opções energéticas mais dispendiosas; a existência de grandes reservas destes combustíveis em países com economias emergentes como a China ou a Índia; as políticas de diversificação das fontes energéticas, adoptadas por um grande número de países (OCDE/IEA, 2004).

O facto das reservas de combustíveis fósseis serem limitadas, especialmente o petróleo, e os poluentes emitidos na queima desses combustíveis, incluindo as emissões de dióxido de carbono, são motivos mais do que suficientes para que se recorra a fontes renováveis de energia. Os poluentes resultantes da combustão, o CO, os hidrocarbonetos não queimados, o NO<sub>x</sub> (inclui NO e NO<sub>2</sub>), o SO<sub>2</sub> e as partículas sólidas, podem causar problemas de saúde, chuva ácida, a destruição da camada de ozono e o efeito de estufa. Devido a legislação publicada nas últimas décadas, que

limita os níveis máximos de emissões, as emissões dos poluentes gerados por processos de combustão têm diminuído nos últimos anos nos países industrializados, por recurso à introdução de medidas de controlo dessa mesma poluição.

Em países com maior grau de desenvolvimento, essencialmente, devido à dependência de fontes de energia de origem fóssil, constatou-se que havia necessidade de se recorrer a fontes energéticas renováveis e novas tecnologias de energia, estando claramente entre elas a energia proveniente da biomassa. Tendo isso em conta, nas décadas mais próximas que se seguirão, os processos de combustão continuarão a ser imprescindíveis. A combustão é o principal processo de conversão de energia, não de forma directa em energia eléctrica mas sim pela via da conversão de energia química em energia térmica sendo esta posteriormente convertida em energia mecânica e/ou em energia eléctrica. Actualmente, uma percentagem muito grande da energia utilizada nos transportes, na produção de energia eléctrica e de energia térmica resulta da queima de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. A tendência aponta no sentido de uma diminuição desta percentagem mas, nas próximas décadas, prevê-se que a combustão continue a dominar largamente o sector de produção de energia. Tal é necessário pois, com os actuais níveis de desenvolvimento a nível mundial é preciso assegurar a procura de energia final ao ritmo que esse desenvolvimento impõe.

A combustão de biomassa associada a combustíveis lenhosos, aos resíduos agro-florestais ou a resíduos processuais de tratamento de biomassa, constitui actualmente a tecnologia de conversão de biomassa dominante, sendo responsável por 97 % da produção bioenergética mundial (Demirbas, 2004). Em países da África e Ásia cerca de 70 % da energia consumida provém directa ou indirectamente da madeira segundo o Banco Mundial. A biomassa chega mesmo a ser a mais importante fonte de energia em países em desenvolvimento, onde fornece cerca de 35 % do total de energia produzida (Demirbas, 2004). A biomassa é o quarto recurso energético mais utilizado, fornecendo através da sua combustão aproximadamente 14 % das necessidades energéticas mundiais, à escala doméstica e industrial, sendo grande parte provém da madeira e de resíduos lenhosos, se bem que a maioria das situações a eficiência dos processos de combustão de biomassa deixe muito a desejar. Sendo por isso necessário investigação e desenvolvimento tecnológico nesse domínio de forma a otimizar a sua utilização e tendo em conta também os objectivos propostos para a União Europeia nesta forma de energia serem bastantes ambiciosos.

Patzek e Pimentel (2005) fizeram uma extensa análise termodinâmica à produção de energia a partir da biomassa e concluíram que a produção de biocombustíveis em larga escala é insustentável, referindo que a melhor opção para o uso da biomassa como fonte de energética é a produção localizada de electricidade, desde que sejam usadas técnicas não poluentes. Esta produção localizada tem vantagens quando se verifica uma redução ao máximo das distâncias de transporte do combustível e quando existem resíduos florestais. Contudo a questão dos resíduos florestais é bastante complexa pois é necessário actuar neste domínio com muita prudência sob a pena de se empobrecerem os solos em nutrientes criando-se necessidades de adubação, ou seja de altos investimentos energéticos (EEA, 2006). De facto, pequenas centrais situadas perto das fontes da biomassa, como por exemplo no

caso de Portugal a Central Termoelétrica de Mortágua, serão a melhor opção atractiva pois fica mais barato o transporte da energia eléctrica ao invés do transporte da biomassa. A viabilidade da utilização extensiva de biomassa significa a necessidade de disponibilizar grandes quantidades de biomassa, quer na forma de resíduos agrícolas ou florestais, quer na forma de culturas dedicadas, criando-se no último caso um motor significativo de florestação, reflorestação e o plantio de espécies particularmente dedicadas (Arbon, 2002).

## 2.2 Biomassa

O termo biomassa foi inventado por volta de 1975, para descrever os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis. Inclui toda a matéria orgânica de origem vegetal ou animal, inclusive os materiais procedentes da sua transformação natural ou artificial. Qualquer tipo de biomassa provém, em última instância, do processo de conversão fotossintética. A biomassa energética engloba todos aqueles materiais que, por serem biomassa, são passíveis de serem utilizados para fins energéticos (Mesa, 2004).

O uso da biomassa tem variado consideravelmente sob a influência de dois factores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. Uma vez que a produção fotossintética anual de biomassa é muito superior à energia total usada no mundo, pois da radiação solar sobre a terra, de 178 000 TW (terawatt), estima-se que cerca de 180 TW, ou 0,1 %, são utilizados nos processos fotossintéticos, naturais ou promovidos pelo homem. Desse modo, em todo o planeta, são produzidos, anualmente, cerca de  $114 \times 10^9$  toneladas de biomassa, em base seca, correspondendo a, aproximadamente,  $1,97 \times 10^9$  TJ (terajoule), equivalentes a  $314 \times 10^{12}$  barris de petróleo, cerca de dez mil vezes a actual consumo mundial desse combustível fóssil (Smil, 1991). A energia proveniente da biomassa pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável, o que faz com que esta fonte de energia deva ser cuidadosamente levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias actuais e no futuro. A biomassa sempre foi e continuará a ser uma importante fonte de energia, sendo o desafio encontrar soluções para usar de forma cada vez mais eficiente esse recurso natural.

Cerca de trinta e oito por cento do território nacional é coberto por floresta, o que faz com que Portugal possa encarar a biomassa como uma área estratégica, havendo ainda os resíduos e desperdícios provenientes das indústrias transformadoras da madeira, cortiça e outros, que em 1999 declararam ter produzido mais de um milhão de toneladas de resíduos de biomassa (ADENE/INETI, 2001). Em Portugal existem várias empresas que se dedicam ao processamento de madeira e cortiça para vários fins, empregando tecnologias altamente dependentes em energia, o que aumenta o respectivo custo de produção. Como nestas fábricas que trabalham com estes tipos de materiais, como a cortiça, existem desperdícios ou subprodutos, que possivelmente podem ter um apreciável valor energético. Estas fábricas podem tirar proveito desse facto com vista a suportar uma grande parte dos consumos energéticos do processo fabril. Contudo, em Portugal, de entre as energias de fonte renovável, a

biomassa não tem tido um desenvolvimento significativo, de referir que existe uma grande quantidade de resíduos florestais deixados anualmente na floresta e que o seu consumo poderia ter um contributo extraordinário para a redução do número de fogos florestais, havendo sempre muita prudência sob a pena de se empobrecerem os solos em nutrientes.

As propriedades físicas dos combustíveis predominantes de biomassa apresentam um gama de variação alargado, dependendo alguns parâmetros da qualidade da matéria-prima que lhes dá origem, ou seja, da densidade, porosidade, superfície interna, e outros dos métodos de preparação e pré-tratamento do combustível, como a granulometria e a forma do material. Quanto aos parâmetros químicos com maior influência no comportamento de um determinado combustível, como o poder calorífico superior, análise elementar, produtos da pirólise, poder calorífico dos voláteis e do resíduo carbonoso, calor produzido durante a pirólise, a mesma tendência é observada, ou seja, para biomassa de diferentes origens encontrando-se valores distintos para estas variáveis.

Actualmente existem vários processos destinados à preparação e à conversão de diferentes tipos de biomassa em energia, destinados à produção térmica, eléctrica ou mecânica. A utilização da biomassa pode ser feita de forma directa ou através da sua conversão num produto intermédio. Para esse efeito existe um vasto conjunto de tecnologias que incluem diferentes tipos de reactores, motores, caldeiras, refinarias, turbinas, células de combustível, entre outros (Araújo, 2008).

Os principais métodos de conversão termoquímica da biomassa são: a pirólise, a gaseificação e a combustão. A gaseificação é o processo de termoconversão no qual a biomassa sólida se converte num gás por meio da oxidação parcial a elevada temperatura. A combustão acontece através de um conjunto de reacções de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogénio no combustível reagem com o oxigénio formando  $\text{CO}_2$ , água e libertando calor útil. A pirólise caracteriza-se pela degradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada na ausência completa do agente oxidante ou numa quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise, sendo que cada material exhibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo (Bridgwater, 2001), conforme se mostra na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 - Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (base seca) (Bridgwater, 2001).**

<b>Tipo</b>	<b>Características</b>	<b>Líquido</b>	<b>Carvão</b>	<b>Gás</b>
Pirólise rápida	Temperaturas moderadas (450-550 °C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Carbonização	Baixas temperaturas (400-450 °C), curtos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900 °C), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

De uma maneira geral, no decorrer do processo de combustão, a biomassa começa por perder o seu teor em humidade, utilizando a energia térmica libertada por outros dos seus componentes. Após a secagem dá-se a libertação de monóxido de carbono e de compostos voláteis, numa primeira fase metano e outros hidrocarbonetos leves e posteriormente, com o aumento da temperatura, espécies de maior massa, como os alcatrões. Num processo de combustão estes gases podem representar cerca de 70 % do poder calorífico associado à biomassa (IEA, 2004). O processo finaliza com a oxidação do resíduo carbonoso e a retenção das cinzas.

A biomassa consiste principalmente na madeira, resíduos vegetais, tais como a palha e a casca de arroz, resíduos de origem animal, tais como esgotos domésticos, estrume seco e, ainda, lixo municipal e industrial. A biomassa é um material celulósico que pode ser, ou não, lenhoso. A biomassa não lenhosa inclui resíduos agrícolas, tais como bagaço de azeite, palha, cascas e caroços de frutos, sementes e estrume. A biomassa lenhosa inclui a lenha, pontas e ramos de árvores, cascas de árvores, e serradura. A madeira seca, por exemplo, é constituída por celulose, hemicelulose, lenhina, resinas e cinzas. A celulose representa cerca de 40 - 45 % da massa da madeira seca, a hemicelulose cerca de 20 - 35 %, a lenhina contribui com 15 - 30 %, enquanto as resinas e cinzas estão presentes somente em pequenas percentagens. De um modo geral, a biomassa lenhosa e florestal tende a conter uma menor quantidade e um menor teor de cinzas, enquanto a biomassa proveniente de culturas agrícolas ou de lamas residuais urbanas (LRU) tende a integrar um maior teor de azoto. Note-se que, perante uma razão carbono/azoto inferior a 30 % e um teor em humidade superior a 45 %, a utilização destes combustíveis em processos térmicos pode ser desvantajosa quando comparada com a sua utilização em processos biológicos (Aresta *et al.*, 1997).

Em alguns combustíveis derivados de biomassa, verificam-se ainda teores em cloro superiores aos encontrados no carvão. Apesar da heterogeneidade associada aos

diferentes tipos de biomassa, da sua composição típica infere-se numa primeira análise que (Araújo, 2008):

- A utilização de biomassa com elevados teores em humidade (dependente dos respectivos processos de armazenamento e pré-tratamento) e/ou cinzas, num reator de combustão, pode conduzir a problemas relacionados com a ignição do combustível e a eficiência da combustão;
- As características das cinzas de biomassa (ponto de fusão, percentagem de potássio) podem beneficiar a formação de depósitos e incrustações no interior da câmara de combustão, o que é nocivo para o equipamento de queima;
- O menor poder calorífico da biomassa, resultante de maiores teores em humidade e oxigénio pode conduzir a problemas relacionados com a estabilização da chama;
- O cloro e metais alcalinos presentes nalguns tipos de biomassa podem funcionar como precursores de problemas operacionais associados à corrosão.

Existem diferentes sistemas de combustão devido à composição variável da biomassa. Um sistema de combustão de biomassa é composto por um sistema de armazenamento, um sistema de alimentação, uma fornalha, um sistema de remoção das cinzas resultantes da combustão, uma superfície de troca/recuperação de calor e um sistema de limpeza dos produtos/gases de combustão. A fornalha é o componente mais importante deste sistema e depende das características do combustível (Marques, 2007). Existem os sistemas de queima em pilha para biomassa na forma de grandes peças, leitos fluidizados ou queimadores ciclónicos para biomassa na forma de grânulos, para por exemplo o caso do serrim, da casca do arroz ou da casca de frutos secos. Os queimadores ciclónicos têm uma capacidade de resposta mais rápida, mas em contrapartida exigem um combustível muito bem seco. Os leitos fluidizados são considerados como uma das melhores opções para a combustão de biomassa (Scala e Chirone, 2006), têm uma boa flexibilidade no que respeita à qualidade do combustível e uma resposta rápida às variações de carga.

De um modo geral, a biomassa apresenta algumas vantagens na sua utilização:

- É mais fácil queimar biomassa que o carvão, se as condições operatórias forem as mesmas;

- A biomassa contém uma percentagem de cinza reduzida ( $< 2\%$ ), praticamente não tem enxofre e apresenta uma boa razão Hidrogénio/Carbono, igual a cerca de 1,44;
- A composição em termos de carbono, hidrogénio e oxigénio pouco varia com a origem da biomassa.

No entanto, há algumas desvantagens quanto à utilização da biomassa:

- Meios logísticos envolvidos na recolha e no transporte podem aumentar o seu custo;
- A biomassa pode apresentar quantidades importantes de humidade, 20 a 50 %, dependendo do tempo decorrido entre o corte e a utilização;
- Como a sua apresentação em tamanho e em forma é variável o seu custo de preparação do combustível pode aumentar;
- Problemas relacionados com a natureza das cinzas que podem causar sujamento, incrustações e corrosão, resultante da presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como K, Na, Ca e Mg, e do cloro que é um halogéneo.

## 2.3 Leito Fluidizado

Grande parte dos processos de combustão tradicionais caracterizam-se por apresentar fracos desempenhos ambientais e energéticos pelo que a necessidade de utilizar novos combustíveis, melhorar a eficiência associada, reduzir custos e diminuir os níveis de emissão de poluentes continuamente, pelo que tem conduzido ao desenvolvimento de novas tecnologias de combustão.

A tecnologia de queima em leito fluidizado é considerada uma tecnologia limpa, pois as emissões poluentes são mantidas dentro dos valores aceitáveis. Esta tecnologia teve um forte desenvolvimento com as duas crises energéticas da década de 1970 (Oka, 2004), sobretudo devido às baixas temperaturas de operação ( $800 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e à possibilidade de retenção de  $\text{SO}_2$ , através de uso de adsorventes directamente no leito, evitando a necessidade de dispendiosos equipamentos de dessulfurização dos gases de exaustão. Trata-se de uma técnica que permite queimar combustíveis ditos de menor qualidade (por possuírem elevado grau de humidade, grande heterogeneidade e substâncias poluentes) com elevada eficiência e baixo nível de emissões poluentes. A fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de sólidos juntamente com um fluido (gás ou líquido) impedindo a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito activos ou de regiões estagnadas no leito

o que proporciona também um maior contacto superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de massa e calor (Kunii e Levenspiel, 1991).

As tecnologias de combustão de combustíveis sólidos, utilizadas à escala industrial, encontram-se genericamente distribuídas em três grandes grupos: combustão em leito fixo, combustão de sólidos circulantes e combustão em leito fluidizado (CLF).

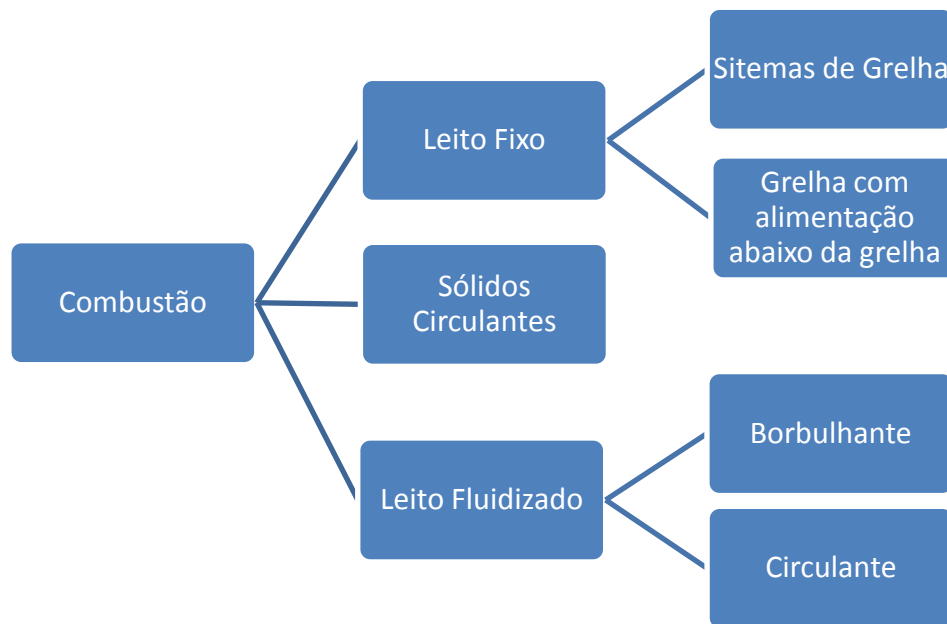
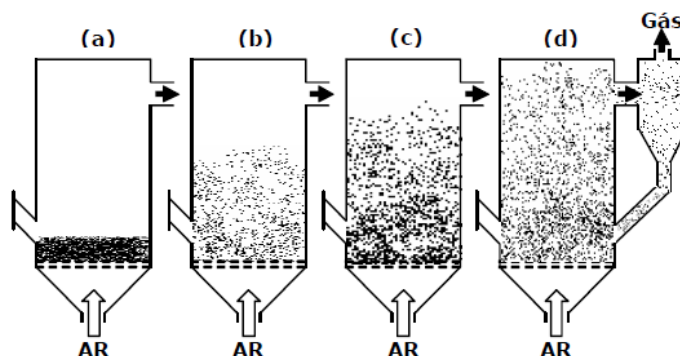


Figura 2.1- Os principais tipos de combustão de biomassa na indústria.

Os sistemas de CLF baseiam-se na passagem ascendente de um fluido (gasoso) através de um leito de partículas sólidas inertes (areia), a uma velocidade que promova a sua separação e sustentação. Essa velocidade mínima a que ocorre este fenómeno chama-se velocidade mínima de fluidização. O tipo de partículas, a formação de fases distintas e a ordem de grandeza a que o gás é introduzido em diferentes sistemas, confere aos respectivos regimes de fluidização características próprias. De um modo geral, estes regimes em leitos de partículas inertes são caracterizados por diferentes relações entre a velocidade superficial do ar de fluidização ( $U$ ) e a velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ). Para o leito fluidizado de regime borbulhante (LFB) a relação  $U/U_{mf} < 2$  segundo Saxena e Jotshi (1994).



Na figura seguinte estão apresentados os diferentes regimes de fluidização.



**Figura 2.2 – Vários regimes de fluidização (adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (d) transporte pneumático – fluidização circulante**

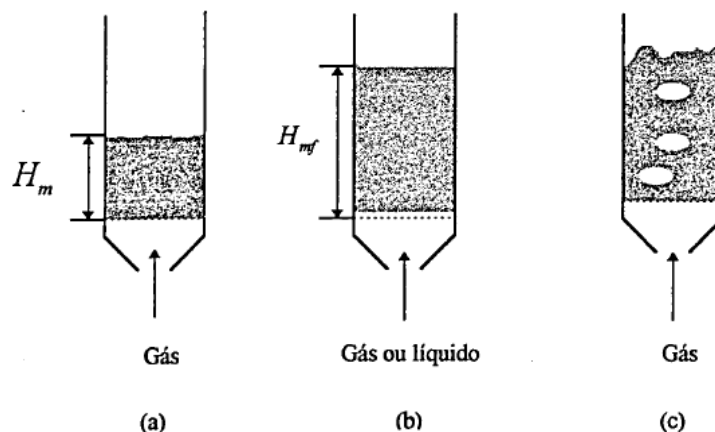
A técnica da queima em leito fluidizado tem sido basicamente aplicada à queima de carvões e coques e só em menor escala a resíduos industriais. A opção por este tipo de equipamento deveu-se à expectativa existente de uma grande versatilidade na utilização de diversos tipos de combustíveis sólidos. A localização da unidade de queima no interior da instalação fabril impõe por sua vez limites bem definidos ao seu funcionamento, pelo que se pretendia obter uma queima limpa, sem fumos e com a menor quantidade possível de partículas em suspensão, desejando-se a obtenção das melhores condições possíveis de pureza do ambiente envolvente. Em alguns países, como por exemplo no Japão, a incineração de lixos urbanos em leitos fluidizados também tem sido amplamente usada.

Introduzida inicialmente na década de 1920 (em 1922 Winkler patenteou um sistema de leito fluidizado borbulhante (LFB) destinados à gaseificação de lenhite), com objectivos predominantemente associados à incineração de resíduos, a tecnologia de CLF ganhou especial ênfase, sob o ponto de vista de diversas aplicações industriais visando “uma energia limpa para o futuro” na década de 1970 (Koornneef *et al.*, 2007). Num queimador em leito fluidizado borbulhante, o ar primário de combustão vai escoar através de um leito de partículas suportadas por um distribuidor, cuja função é, igualmente, a de provocar uma distribuição uniforme do caudal de ar por toda a secção do queimador. As partículas vão permanecer suspensas no caudal de ar de combustão devido ao balanço que se estabelece entre a força de arrasto que esta provoca e a força de gravidade. Parte do caudal de ar vai atravessar o leito em forma de bolhas, o que justifica a designação de borbulhante e estas provocam uma mistura significativa no interior do leito. O combustível a queimar é fornecido ao interior do leito, quer acima, quer abaixo do seu nível ou superfície superior, designada por superfície livre, sendo rapidamente aquecido até à temperatura existente no meio difásico, o que provoca uma igualmente rápida desvolatilização. A maior parte dos voláteis queima acima da superfície livre, enquanto a matéria sólida carbonosa vai queimar no interior do leito (Marques, 2007).

A queima de carvão em leito fluidizado é por norma realizada em leitos de um material inerte (areia ou cinzas, normalmente de 0,5 a 1 mm de diâmetro) que se encontram a temperaturas da ordem dos 973 K a 1273 K. As partículas de combustível (carvão, coque) são lançadas para o interior deste banho.

Na Figura 2.3 (a) está esquematizado um recipiente, com fundo perfurado, onde é colocada no seu interior areia. A quantidade total de areia é tal que o recipiente esteja cheio até à altura  $H_m$ . Pelo fundo do distribuidor quando é insuflado um fluido líquido ou gasoso podem ocorrer as seguintes situações (Ribeiro, 1996):

- Sendo reduzido o caudal de fluido, então as partículas constitutivas do leito permanecem fixas e o fluido escoar pelos espaços entre as partículas, ver Figura 2.3 (a); a altura do leito permanece igual a  $H_m$ , isto é, à altura inicial;
- Se o caudal de fluido aumentar, então as partículas de areia começam por agitar-se em redor de um ponto médio, e com um aumento ainda maior de caudal de fluido, as partículas do leito ficam a levitar suspensas na corrente ascendente de fluido; atinge-se assim um estado de fluidização dito incipiente, ver Figura 2.3 (b); a altura do leito aumenta para  $H_{mf}$ ; a superfície livre do leito permanece plana;
- Se o fluido for líquido, então acontece que ao subir o seu caudal para além do correspondente à fluidização, o leito expande-se suavemente (aumento da altura do leito) até que se atinge um caudal tal que as partículas são arrastadas pela corrente líquida;
- Se o fluido for gasoso, então acontece que o caudal de gás, acima do caudal correspondente à fluidização incipiente, passa pelo leito na forma de bolhas, Davidson e Harrison (1963), como se representa na Figura 2.3 (c); quando as bolhas surgem à superfície do leito arrebatam, e por isso a superfície livre do leito fluidizado com gás (acima do ponto de fluidização incipiente) assemelha-se à superfície livre de um líquido em ebulição.



**Figura 2.3 - (a) altura do leito em repouso; (b) altura do leito em estado de fluidização incipiente; (c) bolhas gasosas em leitos fluidizados.**

A forma das bolhas gasosas pode ser esférica, tipo cogumelo ou bolha tubular (slug), Davidson e Harrison (1963).

As bolhas sobem verticalmente pelo leito de partículas, e no caso de duas bolhas estarem alinhadas na mesma vertical acontece normalmente que elas coalescem. Esse processo de coalescência ocorre porque a bolha que vai atrás está sujeita a uma força de arrasto inferior à força de arrasto sobre a bolha que vai acima, pelo que esta última tem uma velocidade de ascensão inferior à da primeira bolha, Davidson e Harrison (1963). Por conseguinte, se o leito de partículas for suficientemente alto, o tamanho das bolhas que estão perto da superfície livre do leito pode ser tal que a largura dessas bolhas seja comparável ao diâmetro do leito. Neste caso surgem as bolhas tubulares com forma de balas (slug).

As bolhas tubulares ao surgirem na superfície livre do leito de partículas arrebatam, e nesse momento, devido ao seu tamanho, lançam uma grande quantidade de finos para longe. Dessa forma, a perda de partículas pelo leito fluidizado pode tornar-se excessiva devido ao arrastamento de finos no momento de arrebatamento dessas bolhas. Por outro lado, as bolhas tubulares dificultam a homogeneização do leito fluidizado e criam também dificuldades ao contacto de gás com o sólido, contacto esse necessário quando se pretende a ocorrência de reacções químicas (Ribeiro, 1996).

Verifica-se que as bolhas gasosas, logo após a sua formação junto ao orifício do distribuidor do leito fluidizado, têm uma forma esférica tal como na Figura 2.4 (a), e que posteriormente, durante a sua subida pelo leito, adoptam uma forma parecida com o esquema da Figura 2.4 (b).

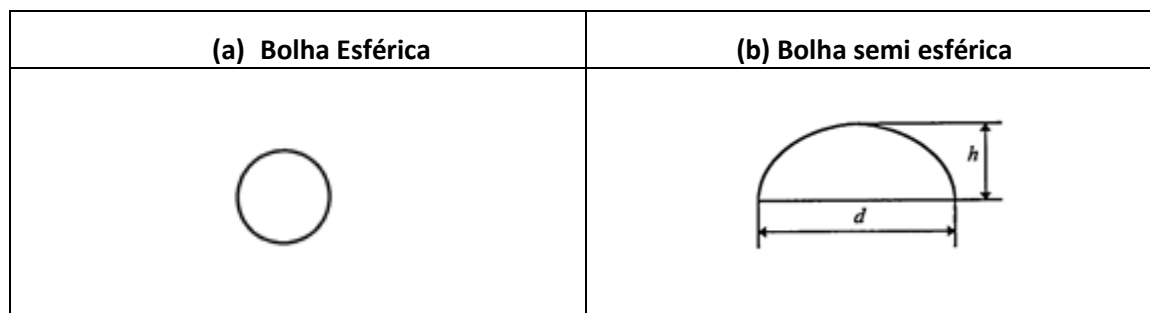


Figura 2.4 – Formas esféricas.

Também se verifica que quanto maior forem as bolhas mais as suas formas se aproximam da forma representada em Figura 2.4 (b), bem como menor é a relação entre  $h$  e  $d$ . As bolhas podem ser geradas pelos processos, a saber: num distribuidor com muitos orifícios, num distribuidor com um orifício ou numa placa porosa a servir de distribuidor. As bolhas gasosas formam-se junto aos orifícios do distribuidor do leito fluidizado, e começam a subir através desse leito na direcção vertical. O número de correntes verticais de bolhas começa por ser igual ao número de orifícios do distribuidor, e essas correntes estão alinhadas com os orifícios que as geraram. Pouco acima do distribuidor as bolhas coalescem aos pares, e por consequência o número de correntes verticais de bolhas desce para metade. Para que as bolhas de duas correntes verticais diferentes coalesçam, é necessário que além do movimento ascendente já mencionado, também exista um movimento no plano horizontal (Ribeiro, 1996).

O leito fluidizado tem algumas vantagens sendo de salientar a possibilidade de se usar grande gama de combustíveis sem se modificar o queimador, a alta eficiência da queima obtida com combustíveis de baixo poder calorífico e os reduzidos teores de  $\text{NO}_x$  (óxidos de azoto), atendendo à baixa temperatura da queima (900 °C a 1000 °C), o que é vantajoso em termos ambientais.

## 2.4 Queima de Carvão em Leito Fluidizado

Quando introduzidas num queimador, as partículas de carvão perdem, primeiramente a água durante a fase de secagem e posteriormente matérias voláteis durante a fase de desvolatilização. Os voláteis queimam longe das partículas quer dentro das bolhas quer à superfície do leito. Após estas fases, inicia-se a queima em leito fluidizado do resíduo sólido carbonoso que é a mais morosa e por tal razão tem levado à realização de inúmeros estudos experimentais. Estes são realizados em queimadores à escala laboratorial. Normalmente usa-se uma das seguintes técnicas: a queima de cargas individuais ou a queima em contínuo.

Na indústria o carvão é queimado em contínuo. O material inerte constituinte do leito é fluidizado por ar e levado até à temperatura de operação através de um aquecimento auxiliar. Quando se atinge a temperatura pretendida inicia-se o fornecimento de carvão ao leito. O aquecimento auxiliar é desligado sendo o calor produzido pela combustão utilizado para produzir vapor por troca de calor com superfícies mergulhadas no leito e simultaneamente para manter a sua temperatura.

No presente trabalho estuda-se a queima de cargas individuais, para se determinar os parâmetros controladores da queima de partículas de carvão de cortiça. A prática corrente é ter um leito de areia de pequenas dimensões tipicamente 80 a 150 mm de diâmetro fluidizado com ar. Utilizam-se resistências eléctricas para manter o leito à temperatura pretendida. Estando o leito à temperatura desejada lança-se uma determinada carga e segue-se a evolução da queima.

Existem no essencial quatro métodos para o estudo da evolução da queima em leito fluidizado, (Pinho, 1984):

- I. Medida da composição dos gases de combustão;
- II. Medida da variação do peso da partícula com o tempo;
- III. Medida da taxa de regressão da superfície da(s) partícula(s);
- IV. Determinação do tempo de queima que por ser método integral engloba uma grande variação de parâmetros.

Por todos estes factores, o trabalho realizado tem por finalidade mostrar como se efectua a queima de carvão em leito fluidizado, bem como conhecer os parâmetros que controlam a referida combustão, que são essencialmente quatro (Pinho, 1984):

- I. A transferência de  $O_2$  das bolhas para a fase densa;
- II. A difusão do reagente gasoso na fase densa em torno da partícula combustível;
- III. A cinética da reacção, dependendo não só da temperatura a que se processa a queima mas também a reactividade do combustível;
- IV. Nos casos em que o carvão tem teores elevados de cinza não facilmente desagregáveis a difusão dos reagentes através da camada de cinza envolvente do núcleo não queimado. Na biomassa este aspecto não se coloca, pois o teor de cinzas é muito baixo.

## 2.5 Aproveitamentos de Subprodutos de Biomassa

A construção de centrais de biomassa poderá ser uma medida muito interessante tendo em conta a necessidade de valorização energética de alguma parte dos resíduos produzidos pela exploração florestal e pela própria indústria da madeira e dos artigos de madeira. Estes resíduos podem ser utilizados racionalmente na produção de energia.

O rendimento eléctrico das centrais de biomassa que apenas produzem electricidade encontra-se tipicamente abaixo dos 35 %. Nas centrais de cogeração alimentadas a biomassa utiliza-se o calor gerado para produção de electricidade, enquanto o calor remanescente é utilizado em processos industriais ou em

aquecimento. O rendimento global destas centrais, também conhecido por Factor de Utilização de Energia (FUE), pode aproximar-se dos 80 %.

A utilização de biomassa florestal em sistemas de cogeração de calor e electricidade apresenta maiores eficiências globais que a simples produção de energia eléctrica. Assim, o uso de biomassa para a produção de energia deve ser feito, prioritariamente, em centrais de cogeração, sendo que no caso específico de Portugal a eficiente utilização de biomassa florestal para fins energéticos se reveste da maior importância estratégica devido às suas fortes implicações económicas e ambientais.

## 2.6 Mecanismos de Combustão e Controlo de Reacção

Avedesian e Davidson (1973) foram uns dos pioneiros neste tipo de investigação dedicada à combustão de sólidos em leito fluidizado. Estes autores desenvolveram um modelo de queima onde ignoravam os efeitos cinéticos e considerando a reacção à superfície da partícula muito rápida. De um modo geral, seguem o princípio em que inicialmente o  $O_2$  se difunde da fase densa para a superfície da partícula de coque onde reage e forma CO. O CO produzido difunde-se para o exterior da partícula e reage por sua vez com o  $O_2$  que se desloca no sentido da partícula. Do  $CO_2$  produzido nesta reacção metade difunde-se para o exterior e a outra metade difunde-se para a partícula. O  $CO_2$  ao atingir a superfície da partícula é reduzido a CO e difunde novamente para o exterior onde reage com o  $O_2$ .

Este modelo considera que o efeito convectivo não tem muita importância, a transferência de massa é devida principalmente à difusão molecular. Os autores assumem que a resistência à transferência de massa está concentrada na fase densa e que as reacções químicas homogéneas que têm lugar na fase densa possam afectar o coeficiente de transferência de massa.

Vários autores põem em questão o modelo Avedesian e aprofundam o estudo do mecanismo de queima do carbono em leito fluidizado. Ross (1979) contesta o controlo cinético para partículas daquele tamanho, pois com efeito,  $Sh$  não pode ser considerado constante num leito pouco profundo como tinha sido feito e refere que para essa gama de tamanhos o  $O_2$  reage directamente à superfície da partícula não existindo redução heterogénea do  $CO_2$ , sendo assim Ross mostra que na verdade o controle é difusivo.

Na combustão em leito fluidizado denso as partículas de combustível evoluem no seio da suspensão que constitui a fase densa do leito. Os movimentos relativos entre as partículas de combustível e as constituintes do leito são pouco significativos pelo que a velocidade relativa partícula/escoamento é baixa. Em consequência disto, no desenvolvimento que se passa a apresentar apenas se considera a transferência de massa por difusão, sendo a convecção de massa supostamente insignificante (Avedesian e Davidson, 1973).

De acordo com a evidência experimental (Pinho e Guedes de Carvalho, 1984; Guedes de Carvalho *et al.*, 1991), a reacção entre o C e o  $O_2$  à superfície de uma

partícula de carbono (na verdade de coque), tem como primeiro produto o CO, segundo a reacção



Havendo agora duas possibilidades a considerar:

- i. A queima do CO dá-se quase instantaneamente após a sua formação, junto à superfície da partícula e segundo a reacção,



O que se verifica, segundo dados experimentais, para partículas superiores a 1 mm de diâmetro;

- ii. A queima do CO terá lugar na fase gasosa longe da partícula, também segundo a Equação (2.2) e para partículas com diâmetros iguais ou inferiores a 1 mm.

No caso do leito fluidizado, onde as partículas evoluem no seio de um leito de inertes suportado por uma corrente de ar e produtos gasosos da combustão, os inertes actuam como inibidores da reacção de oxidação do CO, acabando este por queimar longe das partículas mesmo quando estas têm grandes diâmetros (Guedes de Carvalho *et al.*, 1991).

A combustão da partícula de coque é acompanhada de altas temperaturas, às quais esta fica incandescente. O oxigénio difunde-se até junto à superfície da partícula onde reagirá directamente com o sólido (reacção gás/sólido, reacção heterogénea) libertando-se grande quantidade de calor. Muito desse calor perde-se para o exterior da partícula por radiação. Para o controlo da velocidade a que se desenvolve a reacção de combustão existirá uma competição entre a cinética da reacção heterogénea (carbono + oxigénio) e a difusão do O<sub>2</sub> para a superfície da partícula. Basicamente, a reacção de queima de uma partícula de coque compõe-se de dois passos em série:

- I. Difusão do O<sub>2</sub> para a superfície da partícula;
- II. Reacção heterogénea do oxigénio com o carbono.

O mais lento destes dois processos controlará a taxa da queima. No caso da queima em suspensão ou em leito fixo, quando a temperatura da partícula é baixa (< 800 °C) ou a partícula é de pequenas dimensões ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ), a queima é controlada pela cinética e por isso a taxa de reacção será função exponencial da temperatura. Sendo a difusão irrelevante nestas condições, a velocidade da reacção será independentemente do tamanho das partículas e do perfil de concentrações de O<sub>2</sub> que a envolve. No caso da combustão em leito fluidizado de um modo geral os dois mecanismos, cinética e difusão, competem entre si para o controlo da combustão, sendo as dimensões das partículas a queimar da ordem das dezenas de milímetros. (Pinho, 2009).

Kulasekaran *et al.* (1998) desenvolveram um modelo para a combustão de partículas porosas de carbono em leito fluidizado incipiente, em que consideraram a reacção heterogénea de oxidação do carbono e a gasificação como tendo lugar no interior da partícula, enquanto a reacção homogénea de oxidação do monóxido de carbono se dá na camada envolvente da partícula a queimar. Estes autores afirmam que a queima do carbono a  $\text{CO}_2$  gera três vezes mais calor que a sua queima a  $\text{CO}$ , sendo que por isso a razão de concentrações  $\text{CO}/\text{CO}_2$  à superfície da partícula exerce uma forte influência na temperatura da partícula a queimar. Verificaram que a razão entre a concentração de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , à superfície da partícula, aumenta com o aumento do tamanho das partículas inertes que constituem o leito, diminuindo com o aumento do tamanho da partícula a queimar.

## 2.7 Modelo de Fluidização em Duas Fases

Davidson e Harrison (1963) apresentam um modelo de fluidização onde consideram que o leito fluidizado se divide em duas fases: fase densa ou particulada e fase de bolhas. Na fase densa, as condições são semelhantes às verificadas no regime de fluidização incipiente. O excesso de gás relativamente à fluidização incipiente passa através do leito sob a forma de bolhas.

Avedesian e Davidson (1973), Ross (1979), entre outros, assumiram que a taxa de queima de partículas de carbono em leito fluidizado é controlada por dois processos difusivos:

- Um primeiro processo, transferência de oxigénio das bolhas de gás para a fase densa;
- E um segundo, difusão do oxigénio através da fase densa até à superfície das partículas a queimar.

Para além destas duas resistências difusivas considera-se ainda a resistência cinética devida à taxa da reacção química à superfície entre o oxigénio e o carbono que para as condições de funcionamento do leito, particularmente a baixas temperaturas, tem uma importância relevante e ainda quando o material que constitui as partículas a queimar é pouco reactivo. Aliás trabalhos mais recentes mostram que existe quase sempre algum peso significativo da cinética. Para se continuar com a aplicação da teoria de fluidização em duas fases na determinação da resistência de combustão, admite-se que a queima das partículas se dá na fase densa, e só nela, pois nas bolhas não há sólidos. A fase densa está bem agitada (mistura perfeita) o que significa que a composição do gás é a mesma em todos os pontos dessa fase, para qualquer instante. Isto acontece com facilidade para leitos fluidizados com gás, em que a razão entre a altura e a largura não difere muito da unidade, devido à passagem constante de bolhas. De facto as bolhas crescem à medida que vão subindo mas pode trabalhar-se com um diâmetro médio. A concentração de  $\text{O}_2$  varia nas bolhas e mantém-se na fase densa (Moreira, 2007).



### 2.7.1 Determinação Experimental da Resistência Global da Reacção

Para o cálculo da resistência global da reacção experimental, considera-se uma carga de partículas de coque (carbono) de massa total de carbono  $m_c$  colocada no leito fluidizado a uma temperatura  $T$ . Assume ainda que o oxigénio reage na fase densa de acordo com uma taxa de reacção de primeira ordem, que de um modo genérico se pode referir como:

$$R_{O_2} = kc_p \quad (2.3)$$

em que  $R_{O_2}$  é o número de kmol de  $O_2$  consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume da fase densa,  $c_p$  é a concentração molar de oxigénio na fase densa e  $k$  é uma designação simplista da proporcionalidade.

A massa de carbono  $m_c$  de uma carga de carvão de massa  $m$  é dada por:

$$m_c = f_c m \quad (2.4)$$

onde  $f_c$  é a fracção mássica de carbono numa carga (carbono fixo, obtido da análise imediata ao carvão).

Assim sendo, considerando uma carga com a massa  $m$ , o número de partículas de carvão a queimar é

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (2.5)$$

onde  $d_i$  é o diâmetro inicial das partículas de carvão.

A taxa de consumo de  $O_2$  é dada por,

$$R_0 = 2\pi d^2 K c_p \quad (2.6)$$

em que  $d$  é o diâmetro da partícula num determinado instante e  $K$  é a constante global da taxa de reacção. A taxa instantânea de consumo de  $O_2$  para uma carga será,

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p \quad (2.7)$$

no volume ( $H_{mf} A_t$ ) da fase densa,

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p = kc_p H_{mf} A_t \quad (2.8)$$

e

$$k' = \frac{k H_{mf}}{U} = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (2.9)$$

Segundo Davidson e Harrison (1963), a concentração de  $O_2$  à saída do leito,  $c_H$ , obtém-se de

$$\frac{c_H}{c_O} = \beta \exp(-x) + \frac{[1 - \beta \exp(-x)]^2}{k' + 1 - \beta \exp(-x)} \quad (2.10)$$

onde

$$c_H = c_O - c_{CO_2} \text{ à saída}$$

$$\beta = 1 - U_{mf}/U \quad (2.11)$$

$X$  é o número de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a sua ascensão no leito e é obtido a partir da equação,

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(gd_{eb})^{1/2}} \left[ U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} D_G \left( \frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right] \quad (2.12)$$

na expressão,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade da fase densa nas condições de fluidização incipiente,  $D_G$  é a difusividade do oxigénio no ar, e  $d_{eb}$  é o diâmetro equivalente das bolhas dado por,

$$d_{eb} = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_0})^{0,8} / g^{0,2} \quad (2.13)$$

onde  $h$  é a altura no leito acima do distribuidor e  $A_0$  é a razão entre a área do distribuidor e o número de furos. Para o cálculo de  $X$  admite-se que as bolhas têm diâmetro constante e igual ao calculado para  $h = H_{mf}/2$ .

A determinação do diâmetro  $d$  para um instante  $t_f$  da queima faz-se recorrendo à massa de carbono consumida até esse instante  $m_{cf}$ . O valor da massa de carbono consumida é obtido por integração da curva da concentração de  $CO_2$  à saída do leito, entre o instante inicial da queima e o tempo  $t_f$ ,

$$m_{cf} = 12\dot{V}_{ar}\tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (2.14)$$

onde  $v_{CO_2}$  é a fracção molar ou volúmica de  $CO_2$  nos gases queimados,  $\dot{V}_{ar}$  o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura ambientes e  $\tilde{n}$  é o número de moles de  $CO_2$  por unidade de volume ( $=4,231 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  para qualquer gás perfeito à temperatura e pressão ambientes). Admitindo que o número de partículas no leito é constante ao longo da queima, isto será discutido mais à frente, o diâmetro das partículas no instante  $t_f$  pode ser obtido de,

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (2.15)$$

Definindo a fracção queimada  $f$  no instante  $t_f$  por

$$f = \frac{m_{cf}}{m_c} \quad (2.16)$$

E substituindo  $N_c$ , definido pela Equação (2.5), na Equação (2.15), pode-se ter o diâmetro das partículas em cada instante em função da fracção queimada,

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (2.17)$$

Conhecido também  $c_H = c_O - c_{CO_2}$  à saída do leito obtém-se  $k'$  da Equação (2.10) desde que se conheça o valor de  $X$ .

Da Equação (2.9) tira-se  $1/K$  obtendo-se assim uma relação experimental entre  $1/K$  e  $d$ , Equação (2.18), que deverá ser comparada com a relação teórica dada pela Equação (2.19) e apresentada por (Marques, 2007),

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'} \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\varphi}{k_c} \quad (2.19)$$

de modo a se avaliar a importância da difusão e da cinética no controlo da queima das partículas. Esta questão será retomada mais adiante aquando da aplicação do modelo aos dados experimentais.



### **3. Considerações Sobre a Instalação e o Procedimento Experimental**

Para a realização deste trabalho experimental foi usada a instalação de leito fluidizado que já se encontra montada nas instalações do INEGI. Descreve-se aqui as caracterizações do leito e do regime de fluidização em que opera, bem como das partículas de carvão estudadas e ainda o procedimento experimental.

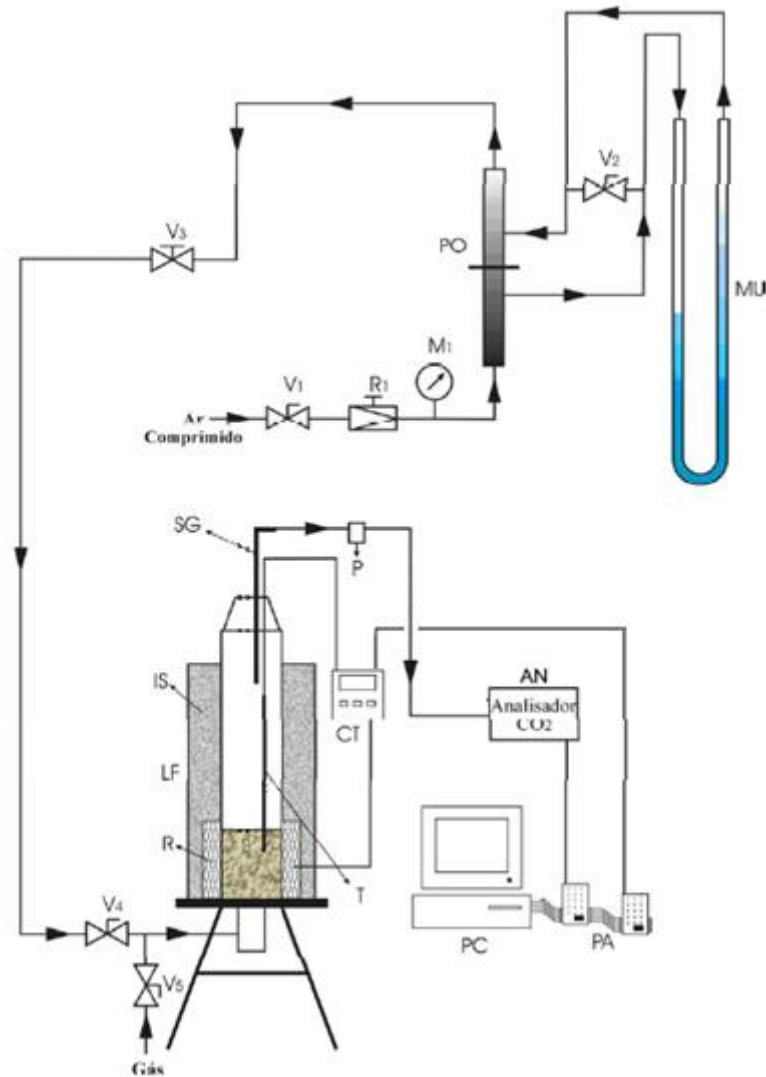
#### **3.1 Descrição da Instalação**

De um modo muito genérico, a instalação experimental utilizada consta de um reactor em leito fluidizado com cerca de 80 mm de diâmetro interno aquecido por uma resistência de 4 kW, um analisador de CO<sub>2</sub> por infra-vermelhos, um analisador de CO por infra-vermelhos e um analisador paramagnético para O<sub>2</sub>. No presente trabalho foi apenas utilizado o analisador de CO<sub>2</sub>, tendo em conta que a concentração de CO nos gases queimados nas condições ensaiadas é nula. Todos estes analisadores estão ligados a um sistema de aquisição de dados instalado num computador. Da integração da curva do CO<sub>2</sub> em ordem do tempo obtiveram-se os dados de interesse para o presente trabalho.

O reactor em leito fluidizado era exteriormente isolado com lã cerâmica da marca Kaowool. O leito era composto por areia de sílica com um diâmetro médio de 283 µm. Cargas de partículas de carvão vegetal obtido a partir de cortiça foram introduzidas no leito para a realização dos ensaios de combustão. Como já se referiu, a fornalha era aquecida com auxílio de uma resistência sendo esta colocada à volta da fornalha. Com o apoio de um termopar tipo k media-se a temperatura na zona intermédia do leito e consoante o valor medido um controlador actuava sobre a alimentação da resistência.

Na parte inferior da fornalha era introduzido o ar de fluidização, cujo caudal era medido por uma placa de orifício e ajustado manualmente por uma válvula de agulha. O ar passava através de um distribuidor que tem por finalidade conseguir uma distribuição homogénea do escoamento gasoso em toda a secção do leito de areia. O distribuidor é ainda responsável pelo suporte do leito, havendo o cuidado de este estar dimensionado para as condições de trabalho. O conjunto de orifícios do distribuidor tem de ter um diâmetro reduzido para que as pequenas partículas de areia não os obstruam.

A combustão das partículas de carvão vegetal dava-se no interior do leito fluidizado. Os gases provenientes da combustão eram aspirados pela bomba do analisador de CO<sub>2</sub>, com baixo caudal, para evitar a diluição da amostra, dado que os caudais de fluidização aqui trabalhados são muito baixos. O comprimento da linha de amostragem em aço inoxidável e os baixos caudais garantiam o arrefecimento dos gases antes de entrarem no analisador de CO<sub>2</sub>.



**Legenda:**

<b>LF</b>	Leito fluidizado	<b>CT</b>	Controlador de temperatura
<b>IS</b>	Material isolante	<b>P</b>	Purga de condensados
<b>MU</b>	Manómetro de coluna de água para medir a perda de carga na placa de orifício	<b>M1</b>	Manómetro para a linha de ar comprimido
<b>SG</b>	Sonda de gás	<b>R1</b>	Regulação de pressão de ar comprimido
<b>PO</b>	Medidor de caudal de placa de orifício	<b>PA</b>	Placas de aquisição de dados
<b>V3</b>	Válvula de regulação caudal de ar de fluidização	<b>V1, V2, V4, V5</b>	Válvulas de corte
<b>R</b>	Resistência eléctrica	<b>T</b>	Termopar
<b>AN</b>	Analizador de CO <sub>2</sub>	<b>PC</b>	Computador

**Figura 3.1 - Esquema da instalação.**

Seguidamente descrevem-se os vários componentes da instalação. A descrição que se segue é acompanhada pelo esquema e fotografias da instalação.

### 3.1.1 Leito Fluidizado

A Figura 3.2 apresenta uma vista do reactor de leito fluidizado tubular, antes de montada a resistência eléctrica de aquecimento. O leito fluidizado estava contido num tubo de aço refractário com 80,8 mm de diâmetro interno e 500 mm de comprimento. No topo do tubo refractário encontrava-se instalada uma tubeira convergente, Figura 3.3, em latão de modo a promover uma boa mistura dos gases de queima à saída do leito, melhorando assim a reprodutibilidade das leituras das concentrações dos gases.



Figura 3.2 – Imagem do leito fluidizado.



Figura 3.3 – Imagem da tubeira convergente.

### 3.1.2 Distribuidor

Na base do leito estava instalado um distribuidor, Figura 3.4, em aço inox de 4 mm de espessura com 101 furos de 0,3 mm de diâmetro. Para facilidade de execução de furos nesta placa em aço inoxidável AISI 316, estes tinham um diâmetro de 0,6 mm até 3 mm de profundidade sendo apenas o milímetro final furado com um diâmetro de 0,3 mm, Figura 3.5 (Ribeiro, 1996). A face do distribuidor com os furos de 0,3 mm foi montada voltada para o reactor. O distribuidor permite a obtenção de uma distribuição uniforme do ar através do leito, garantindo a fluidização adequada deste. Acima do distribuidor situa-se um leito de areia calibrada.



Figura 3.4 – Imagem do distribuidor.

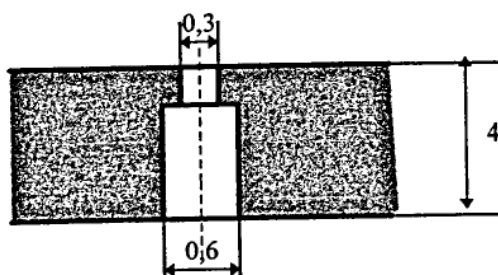


Figura 3.5 – Furos do distribuidor.



### 3.1.3 Alimentação do Gás

A alimentação da corrente gasosa era efectuada na parte inferior do leito, Figura 3.6. O leito é fluidizado com ar comprimido, filtrado e purgado previamente, cuja pressão a montante do medidor de orifício, Figura 3.7, foi regulada em 1,8 bar relativos. O caudal de fluidização era determinado pelo medidor de placa de orifício, previamente calibrado pelo método do deslocamento positivo (Moreira, 2007), sendo a queda de pressão medida através de um manómetro em U contendo água como fluido manométrico. Para alguns tipos de ensaios é necessário fluidizar o leito com um gás inerte, daí estar prevista a possibilidade de alimentar a instalação com azoto.



Figura 3.6 – Alimentação do gás ao leito.



Figura 3.7 – Medidor de caudal de placa orifício.

### 3.1.4 Resistência Eléctrica

O leito estava rodeado numa altura de 160 mm a seguir ao distribuidor por uma resistência eléctrica feita em fio de Kanthal com potência de 4,2 kW, de 1,2 mm de diâmetro, enrolada em espiral e inserida em peças de cerâmica refractária. O objectivo desta resistência era o de aquecer o leito de partículas e também atenuar as variações com o tempo, da temperatura do leito.

### 3.1.5 Isolamento Térmico

O conjunto do leito e resistência eléctrica de aquecimento estava envolvido por um isolamento térmico de fibra cerâmica, da marca Kaowool, que resiste à temperatura de 1260 °C.



Figura 3.8 – Leito fluidizado envolto por um isolamento térmico de fibra cerâmica.

### 3.1.6 Termopar

A monitorização da temperatura era feita recorrendo a um termopar, do tipo K (Ni-Cr), que dava um sinal a um controlador de temperatura. O termopar é revestido por manga de aço inoxidável com 3 mm de diâmetro externo. A gama de temperaturas de funcionamento é de -200 a 1250 °C. Esta manga é introduzida no leito pela parte superior e está ligado a um controlador de temperatura do tipo proporcional diferencial integral (PID), e também ao sistema de aquisição de dados, sendo por via do sistema de aquisição de dados que se monitoriza e regista a temperatura no interior do leito.

### 3.1.7 Controlador de Temperatura

O controlador de temperatura é da marca Eurotherm, modelo 2116.



Figura 3.9 – Controlador de temperatura.

### 3.1.8 Analisador

No decorrer dos ensaios laboratoriais utilizou-se o analisador de  $\text{CO}_2$  da marca Signal Instruments modelo 7000 FM GFC Analyser, do tipo infra-vermelho não dispersivo, com detector de estado sólido e com bomba interna de aspiração. Antes da realização dos ensaios experimentais o analisador foi sempre calibrado de acordo com as instruções do fabricante.

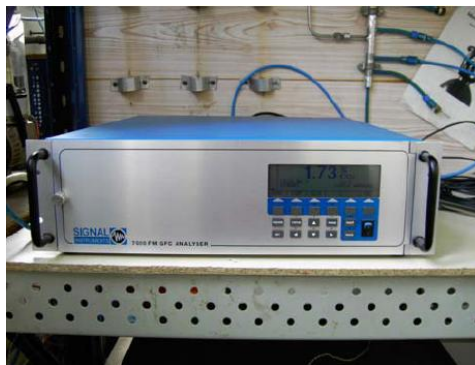


Figura 3.10 – Analisador de  $\text{CO}_2$ .

### 3.1.9 Sistemas de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados era composto por um computador, uma placa de aquisição interna e uma placa de aquisição externa, todas as placas da marca Advantech. O software utilizado foi o LabVIEW. A placa interna, modelo PCI 1710, tem oito entradas diferenciais analógicas e uma resolução de 12 bit. O analisador de gás estava conectado à placa externa modelo PCLD-8116.

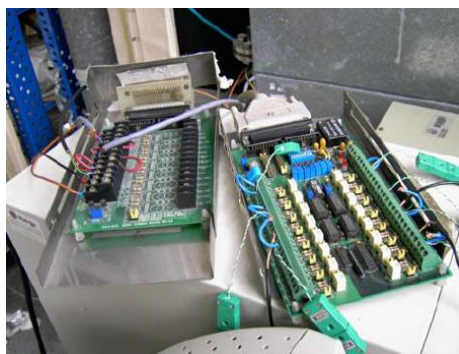


Figura 3.11 - Placas de aquisição de dados.

## **3.2 Caracterização do Carvão de Cortiça**

Alguns sólidos, como por exemplo o carvão, a madeira e o papel, desintegram-se irreversivelmente quando submetidos ao calor, sendo o processo físico designado por pirólise, libertando-se matérias voláteis e formando-se um resíduo sólido carbonoso, o coque. Esta pirólise toma duas designações práticas, consoante o objectivo da decomposição térmica. Se o objectivo final é a produção do resíduo sólido carbonoso, o coque, o processo é denominado carbonização. Quando o objectivo final é a produção de matéria volátil, normalmente combustível, o processo designa-se por gaseificação (Mesa, 2004).

Quando partículas sólidas são introduzidas numa fornalha, verifica-se nos primeiros instantes após a introdução, uma fase de aquecimento das partículas com consequente libertação de humidade após o que se segue a pirólise acompanhada de libertação de voláteis e formação de coque.

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exhibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que o constituem (Bridgwater, 2001).

A pirólise é um processo de conversão térmico que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigénio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono (Bridgwater, 2001).

### **3.2.1 Descrição do Processo de Obtenção do Carvão**

Os ensaios de combustão foram efectuados com carvão de cortiça. Para a obtenção desse carvão procedeu-se à pirólise da cortiça na mesma instalação laboratorial que posteriormente seria usada para os ensaios de combustão. Porém na fase da pirólise o reactor não continha o leito de areia e a biomassa a pirolisar era colocada num copo metálico que por sua vez era introduzido no reactor. Para isso seguiu-se o processo que em seguida se descreve.

Inicialmente, para se ter uma ideia da quantidade de material que se perde na pirólise fez-se uma pesagem da cortiça triturada numa balança Techilab modelo EW 6000-1M. Depois de pesado o conteúdo de cortiça é preparada a instalação para a pirólise, isto é o reactor sem areia é levado a uma temperatura de 850 °C. Esta temperatura é lida pelo termopar introduzido no reactor. Há sempre o cuidado de garantir que o termopar não entre em contacto com a parede ou com o distribuidor para se garantir uma leitura adequada da temperatura daquela região do reactor. Nesta fase o ar escoava pelo reactor. De salientar que durante a pirólise era necessário ligar a exaustão do laboratório pois o procedimento libertava muitos voláteis.

Antes de se proceder à colocação do copo com a cortiça dentro do leito regulava-se um caudal de azoto no respectivo rotâmetro trocando-se então o caudal de ar pelo de azoto, após o que se introduzia o copo metálico com a cortiça que se pretendia carbonizar. Assim com o ar desligado não se dá a queima da carga e como o

azoto é um gás inerte não se dá qualquer tipo de reacção com o carbono, produto final que se pretende neste processo.

Ao se colocar o copo com a cortiça dentro do queimador é preciso ter o cuidado de meter o termopar dentro do copo pois o que se pretende é a evolução da temperatura da pirólise da cortiça. Depois de efectuada a colocação do copo deve-se tapar a parte superior da fornalha para que não se dê a queima da carga, pois assim evita-se a passagem de oxigénio que poderia entrar para o reactor mesmo em contra corrente ao escoamento de azoto, tendo em conta que o caudal de azoto utilizado era baixo, da ordem dos 2 l/min. Esperam-se 30 minutos, tempo necessário para que não haja mais libertação de voláteis e que a temperatura volte a estabilizar outra vez nos 850 °C, visto que quando se colocou o recipiente com a cortiça houve um decréscimo elevado da temperatura no interior do reactor, associado à grande massa fria, copo e cortiça, que foi introduzida no reactor.

Este processo efectua-se sempre em simultâneo com a sua aquisição de dados. Chegado ao fim do processo de pirólise, desliga-se a gravação de dados no computador e retira-se o copo, tapando-se logo que possível este para se evitar a queima espontânea do carvão em contacto com o ar, deixando-se assim por volta de 15 minutos. Após esse tempo, retira-se o carvão para um recipiente e faz-se a sua pesagem para se poder verificar a quantidade de perda de massa após a pirólise.

**Tabela 3.1 – Percentagem de perda de massa de 15 pesagens de cortiça triturada após a pirólise.**

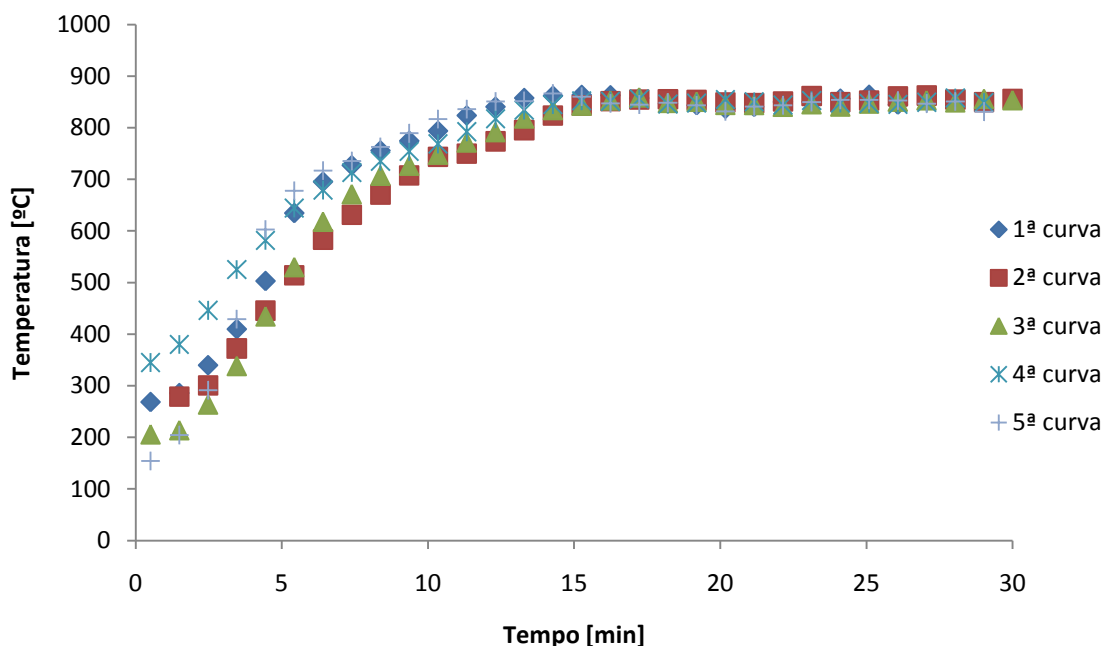
Nº da pesagem	Antes da pirólise (g)	Após a pirólise (g)	Perda de massa (%)
1	28,2	5,5	80
2	28,6	5,3	81
3	25,4	4,7	81
4	25,7	4,8	81
5	24,9	4,7	81
6	25,2	5,2	79
7	26,6	5,2	80
8	24	4,7	80
9	19,5	4,2	78
10	21,5	3,9	82
11	22,4	4,1	82
12	20,5	4,4	79
13	22,7	4,3	81
14	24,7	4,8	81
15	25,8	5	81

**Tabela 3.2 - Perda de massa de 15 pesagens de rolhas de cortiça após a pirólise.**

Nº da pesagem	Antes da pirólise (g)	Após a pirólise (g)	Perda de massa (%)
1	16,4	3,2	80
2	21,2	3,7	83
3	18	3,3	82
4	20,3	3,3	84
5	19,4	3,8	80
6	18,8	3,5	81
7	21,2	3,8	82
8	20,1	3,2	84
9	21	4	81
10	17,7	3,3	81
11	18,4	3,2	83
12	15,2	2,7	82
13	15,8	2,9	82
14	20	3,6	82
15	17,6	3	83

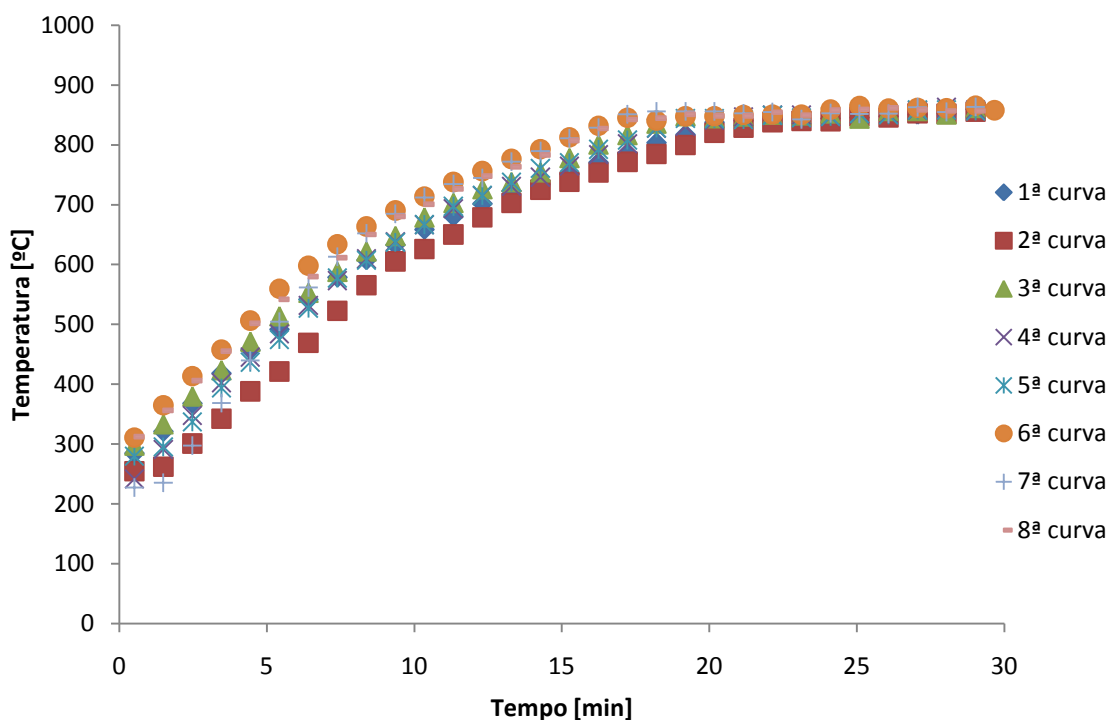
Da Tabela 3.1 verifica-se que a percentagem de perda de massa da cortiça triturada em média ronda os 81 %, enquanto que da Tabela 3.2 verifica-se que a percentagem de perda de massa das rolhas de cortiça ronda em média os 82 %.

Na sequência da aquisição de dados, obtêm-se dados relativos à evolução da temperatura de pirólise ao longo do tempo. Essa evolução está representada na Figura 3.12 para a cortiça triturada de onde se pode tirar algumas conclusões. De referir que a partir dos 15 minutos a temperatura estabiliza nos 850 °C e a taxa de aquecimento é muito idêntica em todas as curvas. As diferenças na evolução da curva da temperatura podem ter origem devido a vários factores, a obtenção dos valores da temperatura depende do tempo que o leito está ligado pois ao longo do tempo o reactor vai ficando mais quente, a temperatura exterior e humidade do laboratório. Também a composição da cortiça pode influenciar a evolução da curva, visto que a cortiça não é um material homogéneo.



**Figura 3.12 - Curvas de temperaturas da pirólise para a cortiça triturada. Todas as curvas tinham o termopar inicialmente dentro do reactor.**

A evolução da pirólise das rolhas de cortiça está representada na Figura 3.13 de onde podemos referir que a partir dos 15 minutos a temperatura estabiliza nos 850 °C e a taxa de aquecimento é muito idêntica em todas as curvas. As diferenças na evolução são as mesmas referidas anteriormente.



**Figura 3.13 - Curvas de temperaturas da pirólise para as rolhas de cortiça. Todas as curvas tinham o termopar inicialmente dentro do reactor.**

### 3.2.2 Separação Granulométrica

Antes de se efectuarem os ensaios realizou-se uma separação granulométrica das partículas, utilizando para o efeito um crivo vibratório da marca RETSCH, Figura 3.14, o método usado foi a peneiração. Para este processo de peneiração para a obtenção dos quatro diâmetros utilizou-se um tempo de peneiração de cerca de dois minutos e uma amplitude de 1,2 mm. As partículas foram separadas em 4 lotes com diâmetros compreendidos entre:

**Tabela 3.3 - Peneiros segundo a norma DIN e diâmetros médios das partículas de carvão.**

Peneiros (mm)	Diâmetro médio (mm)
$3,15 < d_p < 4,00$	3,6
$2,00 < d_p < 2,50$	2,8
$2,50 < d_p < 3,15$	2,2
$1,60 < d_p < 2,00$	1,8



**Figura 3.14 - Crivo vibratório RETSCH.**

### 3.2.3 Características das Partículas de Carvão de Cortiça

A massa volúmica foi determinada utilizando a técnica de porosimetria de mercúrio, no Departamento de Engenharia Química da FEUP, e foi aplicada a uma mistura dos quatro tamanhos de partículas utilizados nos ensaios laboratoriais.

Para a obtenção dos valores referentes à percentagem de carbono fixo, humidade, voláteis e cinzas efectuou-se a análise imediata do carvão, efectuaram-se análises separadas para cada tipo de carvão levadas a cabo no Laboratório de Caracterização de Combustíveis do LNEG.

Na Tabela 3.4 estão de forma resumida os resultados obtidos das análises referentes à percentagem de carbono fixo, voláteis e cinzas vêm expressos em



percentagem mássica, na base seca e húmida. A massa volúmica também se encontra na Tabela 3.4, para a cortiça triturada e para as rolhas de cortiça. No Anexo A encontra-se a informação completa das análises, incluindo as normas utilizadas.

**Tabela 3.4 - Resultados obtidos para a caracterização das partículas de carvão de cortiça triturada.**

	Carvão de Cortiça Triturada		Carvão de Rolhas de Cortiça	
Resultado	Base Húmida	Base Seca	Base Húmida	Base Seca
Humidade total (% m/m)	7,9	-	8,5	-
Matérias Voláteis (% m/m)	7,6	8,2	10,5	11,5
Cinzas (% m/m)	4,4	4,8	1,5	1,6
Carbono Fixo (% m/m)	80,1	87	79,5	86,9
Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	0,0987		0,1177	

### 3.3 Caracterização do Leito

As propriedades do leito de inertes (areia de sílica) usadas para os cálculos que a seguir se apresentam são as seguintes:

- **Diâmetro médio**

O diâmetro médio das partículas foi obtido da média aritmética das dimensões das malhas dos peneiros sucessivos de norma DIN entre os quais as partículas ficaram retidas na peneiração. Foram usadas partículas retidas entre os peneiros com malhas de 250 e 315  $\mu\text{m}$ , sendo então o diâmetro médio,  $d_p$ , de 283  $\mu\text{m}$ .

Segundo a classificação proposta por Geldart (1986) esta areia pertence ao grupo B. Para esta classificação foi usado um diagrama de Geldart, que relaciona o diâmetro médio das partículas com a diferença de massas volúmicas da areia e do gás de fluidização, ver Geldart (1986).

- **Esfericidade**

A esfericidade, obtida de Kunii e Levenspiel (1991), é um valor intermédio entre os valores para as partículas de areia arredondadas e agudas,  $\phi = 0,77$ .

- **Porosidade**

Para a porosidade do leito nas condições mínimas de fluidização,  $\varepsilon = 0,52$ , foi seguida uma sugestão dos mesmos autores (Kunii e Levenspiel, 1991).

- **Massa volúmica**

A massa volúmica das partículas,  $\rho_p = 2990 \text{ kg/m}^3$ , foi obtida do trabalho de Ribeiro (2002), que fez a determinação experimental desta propriedade, tal como sugerem Kunii e Levenspiel (1991), para partículas de areia com características idênticas às aqui utilizadas, nomeadamente igual granulometria.

### 3.3.1 Velocidade Mínima de Fluidização

A eficiência na utilização de um leito fluidizado depende em primeiro lugar do conhecimento da velocidade mínima de fluidização. Abaixo desta velocidade o leito não fluidiza e muito acima dela os sólidos são descarregados para fora do leito.

Para o cálculo da velocidade de fluidização utilizou-se a equação apresentada por Kunii e Levenspiel (1991),

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho) g \varepsilon_{mf}^3 \phi^2}{150 \mu (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (3.1)$$

em que:

$U_{mf}$  é a velocidade de fluidização incipiente;

$\varepsilon_{mf}$  é a fracção de vazios no leito no estado de fluidização incipiente;

$\rho$  é a massa volúmica do gás de fluidização;

$\rho_p$  é a massa volúmica de partículas;

$\mu$  é a viscosidade dinâmica do gás e fluidização;

$d_p$  é o diâmetro das partículas do leito;

$\phi$  é a esfericidade das partículas (valor entre 0 a 1);

$g$  é a aceleração da gravidade.

Esta expressão tem uma condição de aplicabilidade que é o número de Reynolds da partícula nas condições mínimas de fluidização,  $Re_{p,mf}$ , ser inferior a 20. A viscosidade  $\mu$  do ar de fluidização foi determinada pela lei de potência de White (1991), que para o ar relaciona a viscosidade do ar com a temperatura absoluta através da seguinte equação:

$$\mu = 4,092 \times 10^{-7} T^{0,666} \quad (3.2)$$

Para a determinação da massa específica  $\rho$  do ar de fluidização, para as diferentes temperaturas do leito  $T$ , utilizou-se a equação dos gases perfeitos,

$$\rho = \frac{p}{R \times T} \quad (3.3)$$

onde  $R$  é a constante particular do ar,  $p$  é a pressão atmosférica e  $T$  é a temperatura absoluta do leito.

### 3.4 Procedimento Experimental para os Ensaios de Queima de Partículas

O procedimento experimental consistiu na queima de cargas de partículas de carvão com registo da evolução da concentração molar de  $\text{CO}_2$  nos gases queimados com vista a obterem-se os parâmetros controladores da reacção de combustão.

De um modo resumido, estes ensaios experimentais consistiam em fixar um caudal de ar, aquecer o leito até à temperatura pretendida, depois lançar uma determinada carga de carvão de cortiça e registar a evolução da temperatura do leito e da concentração de  $\text{CO}_2$  nos gases de combustão ao longo do tempo que durava o processo de queima.

Pinho (1984) utilizou este método, referindo que do registo da concentração de  $\text{CO}_2$  nos gases queimados pode-se tirar várias informações, nomeadamente: valores instantâneos das concentrações de dióxido de carbono e oxigénio, taxa instantânea de reacção para uma partícula, e valores do tempo de queima de várias fracções da carga inicial. Estas informações devidamente tratadas permitem analisar os mecanismos dominantes na queima de partículas de carbono, o que será feito nos capítulos subsequentes.

Os ensaios de queima foram efectuados para as temperaturas do leito de 750, 800 e 850 °C, tendo-se, após uma análise dos dados destas temperaturas, chegado à conclusão que, para fins interpretativos dos resultados, deveriam efectuar-se ainda ensaios para a temperatura do leito de 650 °C. O caudal de ar utilizado foi de  $U/U_{mf} = 1,5$ , testou-se apenas uma massa de carga das partículas de 1 g, mas utilizaram-se quatro diferentes granulometrias das partículas.

Foram queimadas cargas de um grama de carvão de cortiça triturada e rolhas de cortiça. Para uma dada temperatura e velocidade de fluidização, já mencionadas acima, foram ensaiados os vários diâmetros de partículas. Para se cobrir todas as gamas de temperaturas para os dois tipos de carvão foram realizados 56 ensaios, 28 para a cortiça triturada e 28 para as rolhas de cortiça. Para as temperaturas de 750, 800 e 850 °C foram feitos para cada 8 ensaios, dois ensaios para cada tamanho. Para 650 °C foram efectuados apenas um ensaio para cada tamanho. A altura do leito de areia foi em todos os casos de aproximadamente de 150 mm. Para determinar a quantidade de areia a colocar no leito foi calculado o volume para essa altura e com um balão de Erlenmeyer obteve-se o volume de areia calculado, que foi

aproximadamente de 750 ml. Os ensaios foram repetidos para aumentar a representatividade dos ensaios obtidos.

Os passos necessários para a realização dos ensaios, de acordo com a Figura 3.1, são os seguintes:

1. Ligou-se o analisador de gás no mínimo uma hora antes de iniciar os ensaios;
2. Realizou-se a calibração do analisador de CO<sub>2</sub> conforme as recomendações do fabricante;
3. Abriu-se a válvula V1 para o fornecimento de ar comprimido;
4. Abriu-se a válvula V2 de forma a equalizar a pressão;
5. Regulou-se a pressão no manoredutor, M1, para que a pressão lida no manómetro fosse de 1,8 bar relativos;
6. Fechou-se a válvula V2;
7. Ajustou-se a válvula V3 até se obter o desnível pretendido no manómetro;
8. Selecionou-se no controlador a temperatura pretendida (o aquecimento demora 3 a 4 horas);
9. Iniciou-se a aquisição de dados no computador;
10. Adicionou-se a carga de partículas previamente pesadas ao leito. O ensaio termina quando o nível de CO<sub>2</sub> era constante e próximo do valor nulo;
11. Repetiu-se o procedimento anterior para diferentes condições experimentais.

## 4. Resultados dos Ensaios de Combustão

Os resultados da queima de cargas dos carvões apresentam-se e discutem-se neste capítulo. O objectivo passa por obter parâmetros de queima em leito fluidizado associados aos dois tipos de carvão de cortiça. Usaram-se amostras de 1 grama de carvão de tamanhos médios 1,8, 2,2, 2,8, 3,6 mm, e foram realizados ensaios para temperaturas do leito de 750, 800 e 850 °C, tendo-se, após uma análise dos dados destas temperaturas, chegado à conclusão que, para fins interpretativos dos resultados, deveria-se efectuar ensaios para a temperatura de 650 °C.

### 4.1 Ensaios de Queima de Partículas

Através do registo de valores da concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão e recorrendo à teoria da fluidização em duas fases de Davidson e Harrison (1963) pode conhecer-se a evolução da resistência global da reacção,  $1/K$ , com o tamanho das partículas, ou seja, com o tempo.

A Equação (4.1) define teoricamente a resistência da queima  $1/K$  para uma partícula

$$\frac{1}{K} = \frac{\emptyset d}{ShD_G} + \frac{\varphi}{k_c} \quad (4.1)$$

Ao serem traçados os gráficos dos resultados experimentais  $1/K$  em função de  $d$  espera-se uma dependência linear cujo declive permite obter  $Sh$  e a ordenada na origem  $k_c$ . Os parâmetros  $\emptyset$  e  $\varphi$  dependem do modelo de queima considerado mas são ambos positivos. No presente trabalho e de acordo com Guedes de Carvalho *et al.* (1991), considerou-se que o O<sub>2</sub> atinge a superfície das partículas sendo o CO o produto da reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o C, e que a oxidação do CO dar-se-á longe da partícula na fase densa, ou no interior das bolhas ou mesmo junto à superfície livre do leito. Neste caso utilizou-se  $\emptyset = 1$  e  $\varphi = 2$ . No entanto em face do exposto na Introdução quando se referia a importância da fragmentação das partículas na forma da curva de  $1/K$  é de esperar, caso haja fragmentação, uma curva em U.

Estes ensaios foram realizados para vários caudais de ar que estão representados na Tabela 4.1 para as temperaturas do leito de 650, 750, 800 e 850 °C.

**Tabela 4.1 - Valores obtidos do caudal volumétrico, caudal mássico e velocidade de mínima de fluidização.**

Temperatura	$\mu_{mist}$	$\rho_{mist}$	$u/u_{mf}$	$u_{mf}$	$\dot{m}_{total}$	$\dot{V}_{ar}$
°C	(Pa.s)	(kg/m <sup>3</sup> )	-	(mm/s)	(kg/h)	(L/min)
650	3,86E-05	0,377	1,5	70,35	0,735	10,21
750	4,14E-05	0,341		65,69	0,619	8,60
800	4,27E-05	0,325		63,64	0,572	7,95
850	4,40E-05	0,310		61,74	0,530	7,37

Os ensaios foram realizados para um  $U/U_{mf} = 1,5$ , para uma carga de  $m_c = 1$  g e para quatro tamanhos de partículas compreendidas entre os seguintes diâmetros:

- 3,15 mm <  $d_p$  < 4,00 mm, a que corresponde o diâmetro médio de 3,6 mm;
- 2,50 mm <  $d_p$  < 3,15 mm, a que corresponde o diâmetro médio de 2,8 mm;
- 2,00 mm <  $d_p$  < 2,50 mm, a que corresponde o diâmetro médio de 2,2 mm;
- 1,60 mm <  $d_p$  < 2,00 mm, a que corresponde o diâmetro médio de 1,8 mm.

Para todas as combinações, temperatura e tamanho, foram realizados dois ensaios, excepto para a temperatura de 650 °C, para o qual só foi efectuado um ensaio para cada tamanho.

## 4.2 Evolução da Concentração Volúmica de CO<sub>2</sub> nos Gases Queimados

As características das partículas de carvão vegetal já foram representadas na Tabela 3.4 onde está indicada a respectiva massa específica e a análise imediata.

As curvas típicas de evolução volúmica na base seca de CO<sub>2</sub> nos gases da combustão em função do tempo, tipicamente designadas por curvas de CO<sub>2</sub>, estão representadas nas figuras seguintes, para os dois tipos de cortiça e para as quatro temperaturas do leito. Para se dar uma ideia das tendências globais do processo de combustão, representaram-se apenas os dois tamanhos limite, 1,8 mm e 3,6 mm. De referir que para os restantes dois tamanhos, 2,2 mm e 2,8 mm, o comportamento é o esperado, estando estes entre situações intermédias das aqui apresentadas, mas por questões de simplicidade de apresentação não se apresentam esses tamanhos.

#### 4.2.1 Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO<sub>2</sub> para a Temperatura de 650 °C

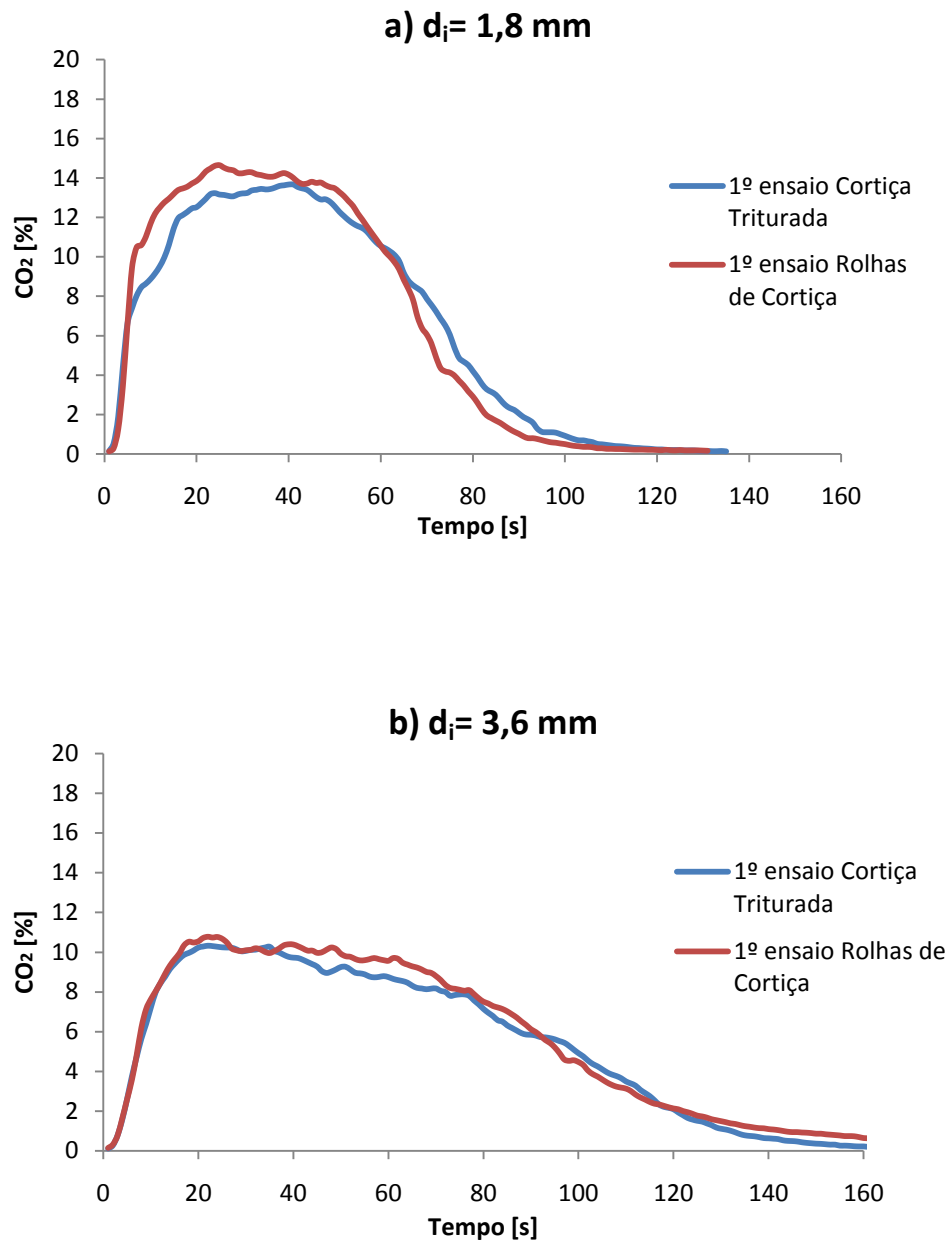


Figura 4.1 - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO<sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 650°C. Caso a)  $d_i = 1,8 \text{ mm}$ ; Caso b)  $d_i = 3,6 \text{ mm}$ .

#### 4.2.2 Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO<sub>2</sub> para a Temperatura de 750 °C

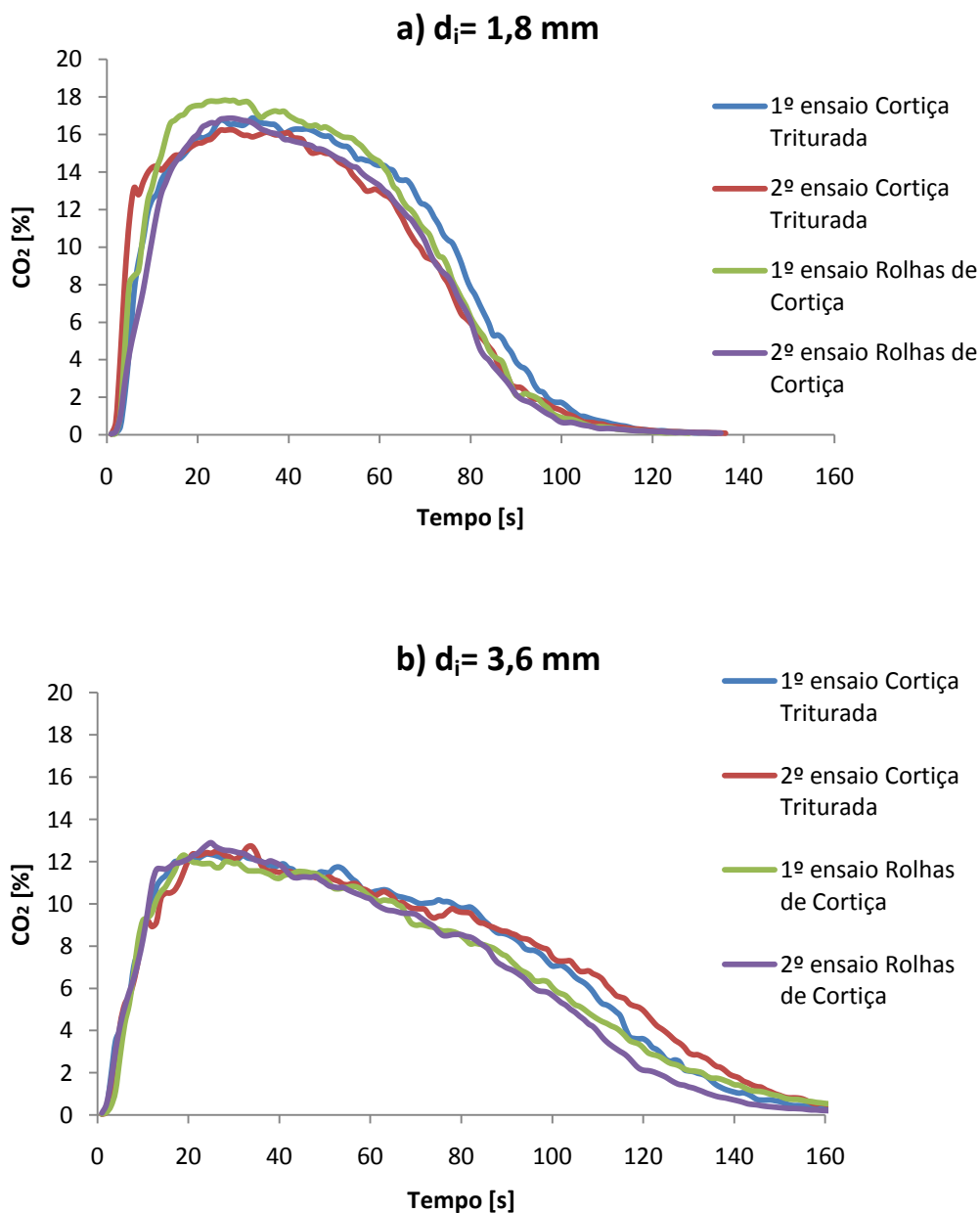
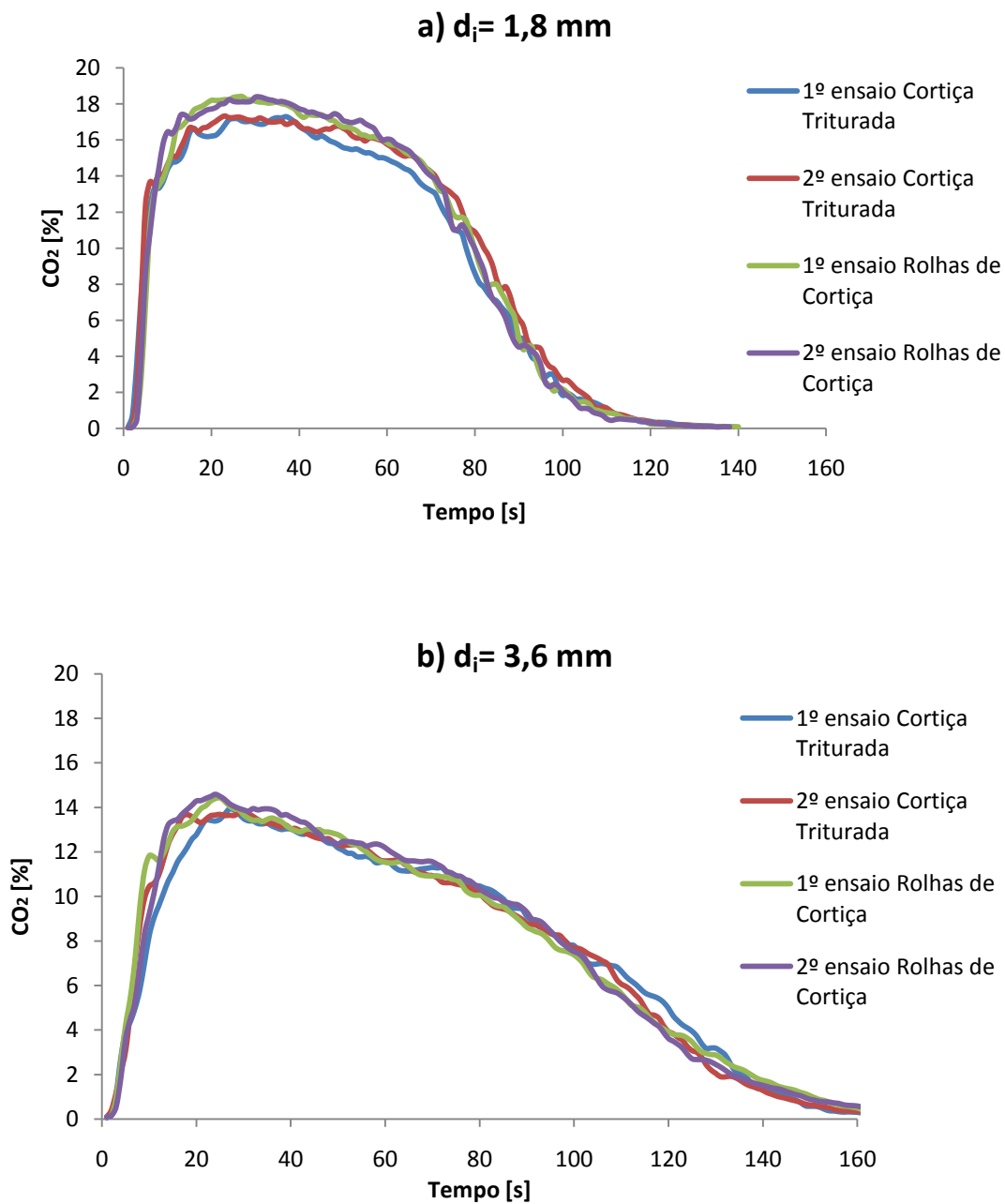


Figura 4.2 - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO<sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 750°C. Caso a)  $d_i = 1,8$  mm; Caso b)  $d_i = 3,6$  mm.



#### 4.2.3 Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO<sub>2</sub> para a Temperatura de 800 °C



**Figura 4.3 - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO<sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 800°C.**  
Caso a)  $d_i = 1,8$  mm; Caso b)  $d_i = 3,6$  mm.

#### 4.2.4 Evolução Típica da Concentração Volúmica Seca de CO<sub>2</sub> para a Temperatura de 850 °C

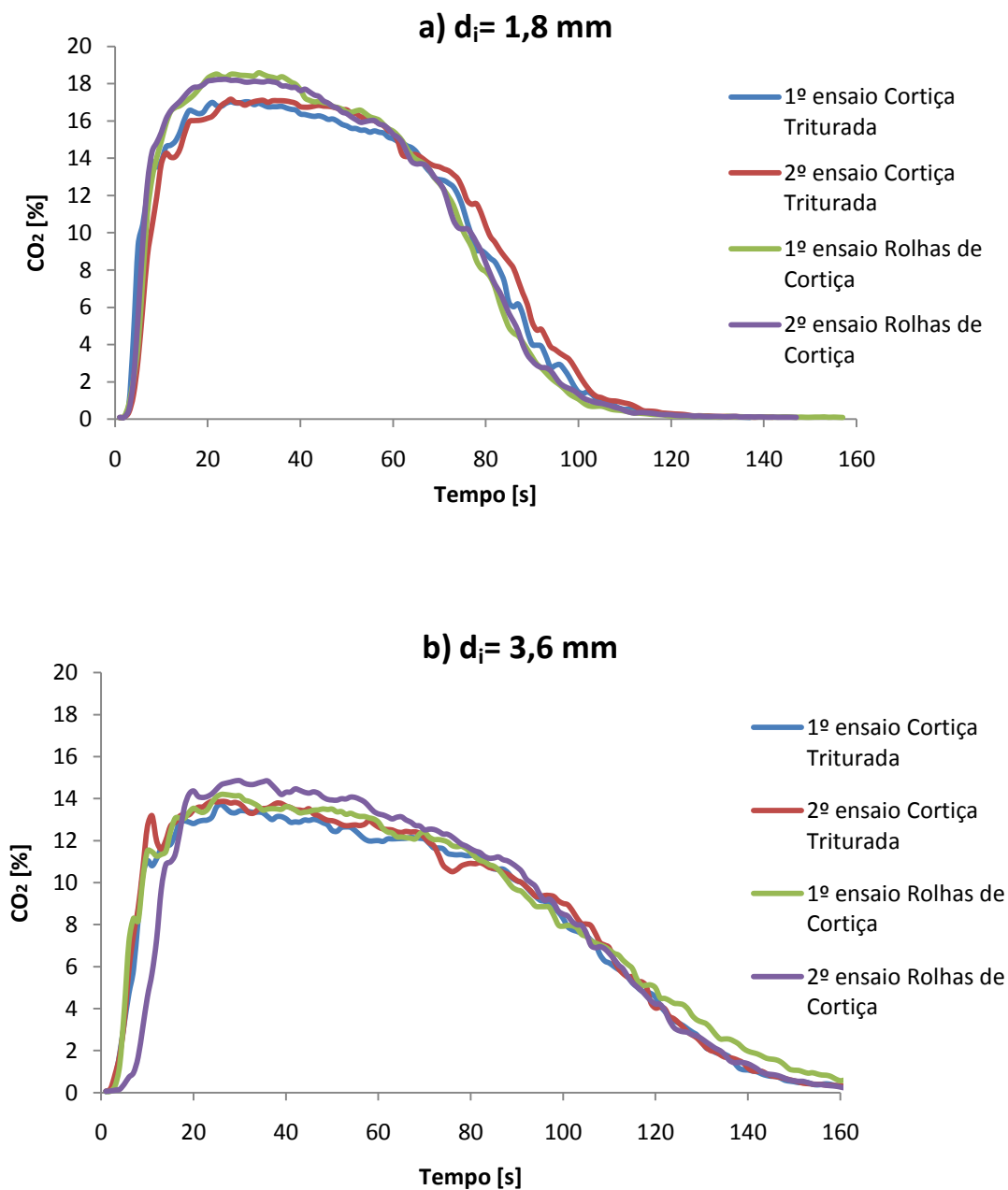


Figura 4.4 - Evolução típica da concentração volúmica seca de CO<sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e de rolhas para a temperatura do leito de 850°C. Caso a)  $d_i = 1,8$  mm; Caso b)  $d_i = 3,6$  mm.

Assim, todas as curvas das figuras representadas atrás foram traçadas para uma velocidade superficial correspondente a 1,5 vezes a velocidade mínima de fluidização. Dos gráficos representados pode-se referir que a evolução depende grandemente da temperatura e do tamanho da partícula. Normalmente, o esperado da evolução da concentração volúmica de  $\text{CO}_2$  é que os picos de  $\text{CO}_2$  aumentem com o aumento da temperatura do leito e que, como esperado, para uma dada temperatura, estes diminuam com o tamanho da partícula.

### 4.3 Taxa de Recuperação de Carbono

O valor que resulta da divisão da massa de carbono captada nos gases queimados, obtida da integração da curva de  $\text{CO}_2$ , Equação (2.14), pela massa de carbono presente na carga inicial de partículas, que é a quantidade de carbono fixo presente na carga, corresponde ao valor da fracção queimada no final da combustão, ou seja a taxa de recuperação de carbono.

O valor da taxa de recuperação deverá ser, teoricamente, próximo de cem por cento, isto é, todo o carbono fixo presente inicialmente na amostra deverá queimar a  $\text{CO}_2$ . Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores de recuperação obtidos nos ensaios efectuados. Estes valores permitem ter uma ideia aproximada das taxas de recuperação nas diferentes condições ensaiadas, não sendo por isso valores exactos.

Da análise da tabela constata-se que para todas as temperaturas a taxa de recuperação se mantém sempre em valores perto dos cem por cento. De uma forma geral a taxa de recuperação não segue nenhuma tendência, não dependendo do tamanho das partículas de carvão nem da temperatura do leito.

**Tabela 4.2 – Taxas de recuperação do carbono para o carvão de cortiça triturada e carvão de rolhas de cortiça.**

		Taxas de recuperação (% m/m)							
		Carvão de cortiça triturada				Carvão de rolhas de cortiça			
		Diâmetro (mm)				Diâmetro (mm)			
		1,8	2,2	2,8	3,6	1,8	2,2	2,8	3,6
Temperatura (°C)	650	95	92	97	96	97	99	81	100
	750	100	100	100	100	99	99	98	99
	800	100	94	100	100	100	100	100	100
	850	89	90	91	89	91	90	91	93

### 4.4 Resistência à Queima

Nas figuras seguintes podem-se ver as representações da resistência à queima  $1/K$  em função do diâmetro  $d$  das partículas para as quatro temperaturas do leito,

tanto para o carvão de cortiça triturada como para o carvão de rolhas de cortiça. Para todas as evoluções estão salientados, nas representações dos resultados, os pontos correspondentes às taxa de recuperação de carbono de 25 % e 50 %, dando uma melhor perspectiva da zona da evolução onde se situam estes pontos. Verifica-se assim que os pontos mais fidedignos para se tirarem conclusões sobre os fenómenos que afectam a combustão correspondem a à zona de 50 % de taxa de recuperação, pois encontram-se numa zona de resistência mínima da resistência. Os pontos por volta dos 25% de recuperação de carbono nem sempre estão nessa zona de resistência mínima de resistência, o que poderá indicar fenómenos de fragmentação das partículas, não sendo por isso os valores mais fidedignos para obtenção de resultados. De referir que para o tamanho mais pequeno,  $d = 1,8$  mm, a resistência à combustão é menor, isto deve-se ao facto de o carvão de cortiça ser muito poroso o que o torna muito leve levando a que algumas partículas sejam arrastadas pelo escoamento gasoso antes de entrarem no leito. Por esse motivo as partículas deste tamanho queimaram possivelmente durante a sua queda ao longo do reactor por isso a combustão deu-se a uma temperatura que não era a do leito.

Da análise das evoluções apresentadas constata-se que para os quatro diâmetros ensaiados, em todas as condições de temperatura, a representação de  $1/K$  vs.  $d$ , de acordo com o modelo proposto, resulta numa curva em 'U', que nalguns casos se aproxima da forma de 'V'. Este tipo de evolução em forma de 'U' foi observado por Pinho (1984), Moreira (2007) e Marques (2007). Em teoria a evolução da resistência global  $1/K$  com o diâmetro  $d$  deve seguir uma linha de declive positivo ou nulo. A linha de declive positivo, com a ordenada na origem maior ou igual a zero, acontece nos casos em que a difusão tem importância na reacção, ao passo que o declive nulo verifica-se para reacções de controlo cinético puro.

A diminuição muito rápida da resistência à combustão observada nos primeiros instantes da queima da carga que dá origem à forma em 'U' das curvas, tem como causas principais o fenómeno de fragmentação inicial das partículas e a variação da temperatura das partículas nos primeiros instantes após a sua introdução no leito. A subida final do  $1/K$  está ligada à diminuição do número de partículas no final da queima. A fragmentação das partículas constituintes da carga aquando do seu lançamento no leito, devido ao choque, origina o aumento do número de partículas, com o consequente aumento da área de queima, contribuindo por essa via para a diminuição da resistência global. O desaparecimento de partículas no final da queima deve-se à queima total das partículas de menor tamanho presentes na carga, o que faz com que a área superficial de queima diminua, contribuindo assim para o aumento da resistência à combustão. Este fenómeno explica o aumento rápido da resistência global no final da queima (Moreira, 2007). No caso presente como não se avaliou o impacto da fragmentação inicial das partículas e consequente alteração do número de partículas que constituíam as cargas a queimar, o tratamento dos resultados experimentais foi realizado assumindo-se que a fragmentação não era significativa dada a elevada porosidade das partículas como se pode inferir da baixa massa volúmica obtida para os carvões a testar.

#### 4.4.1 Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 650 °C

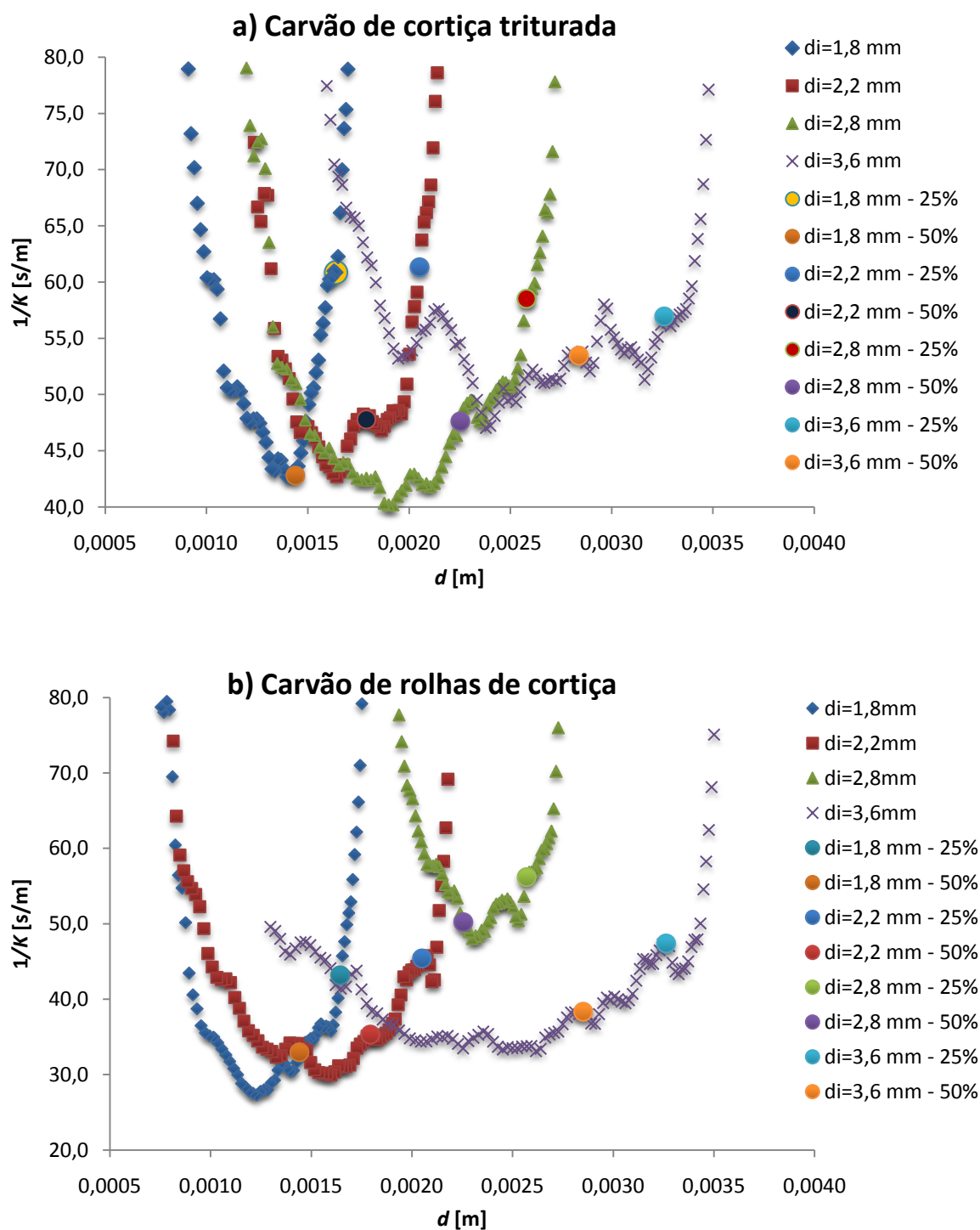


Figura 4.5 - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça.

#### 4.4.2 Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 750 °C

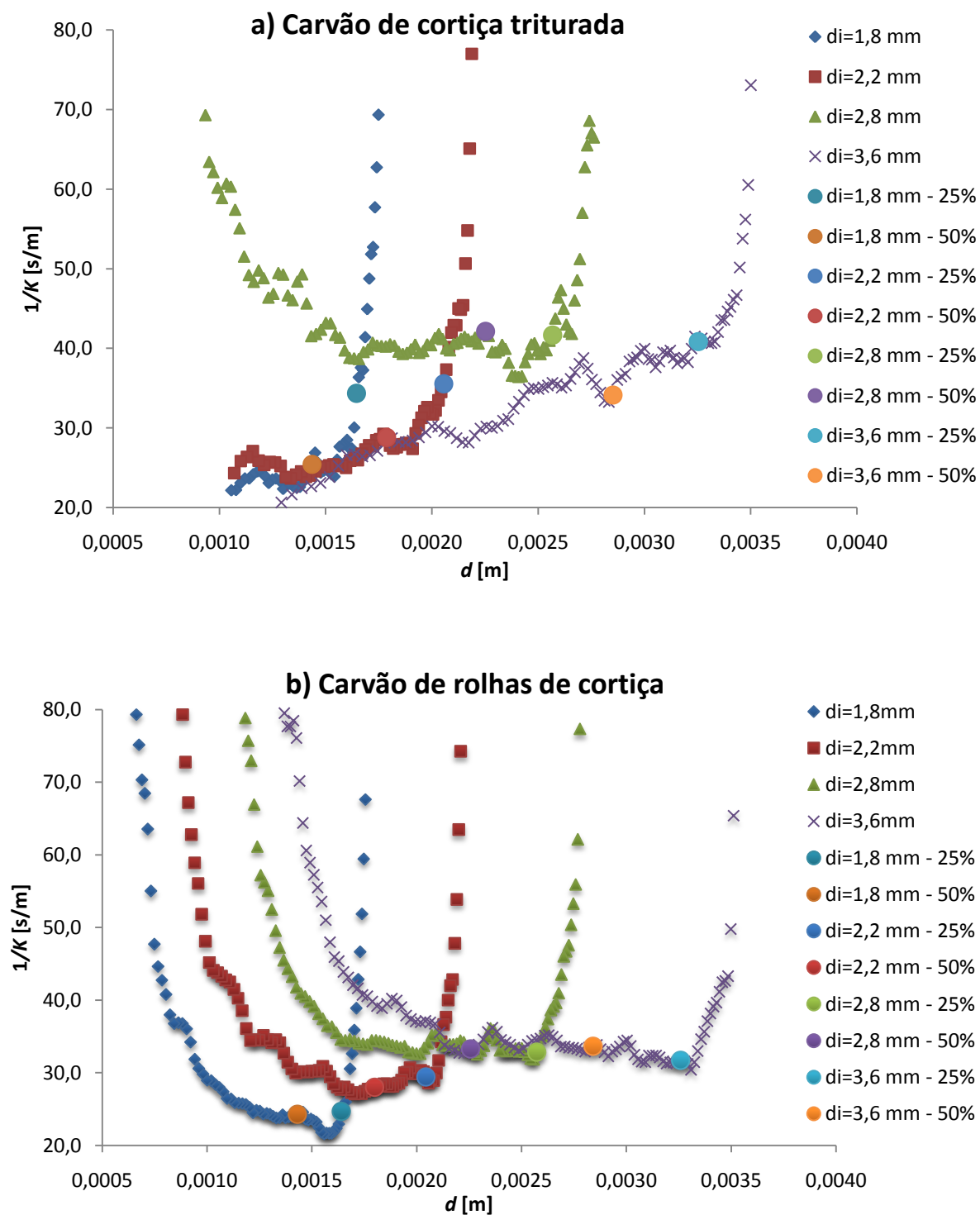


Figura 4.6 - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça.

#### 4.4.3 Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 800 °C

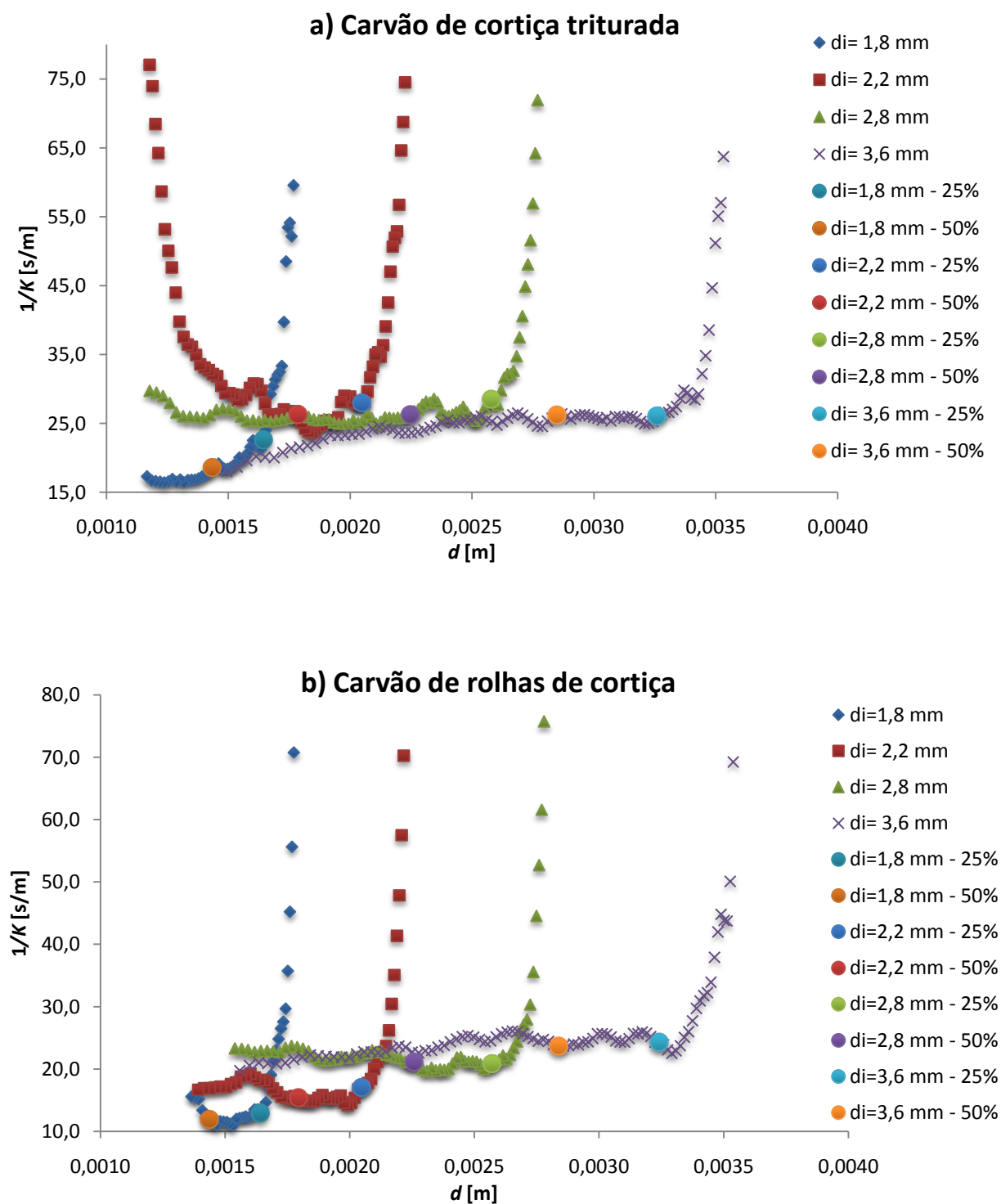


Figura 4.7 - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça.

#### 4.4.4 Evolução da Resistência Global à Combustão com o Diâmetro para a Temperatura de 850 °C

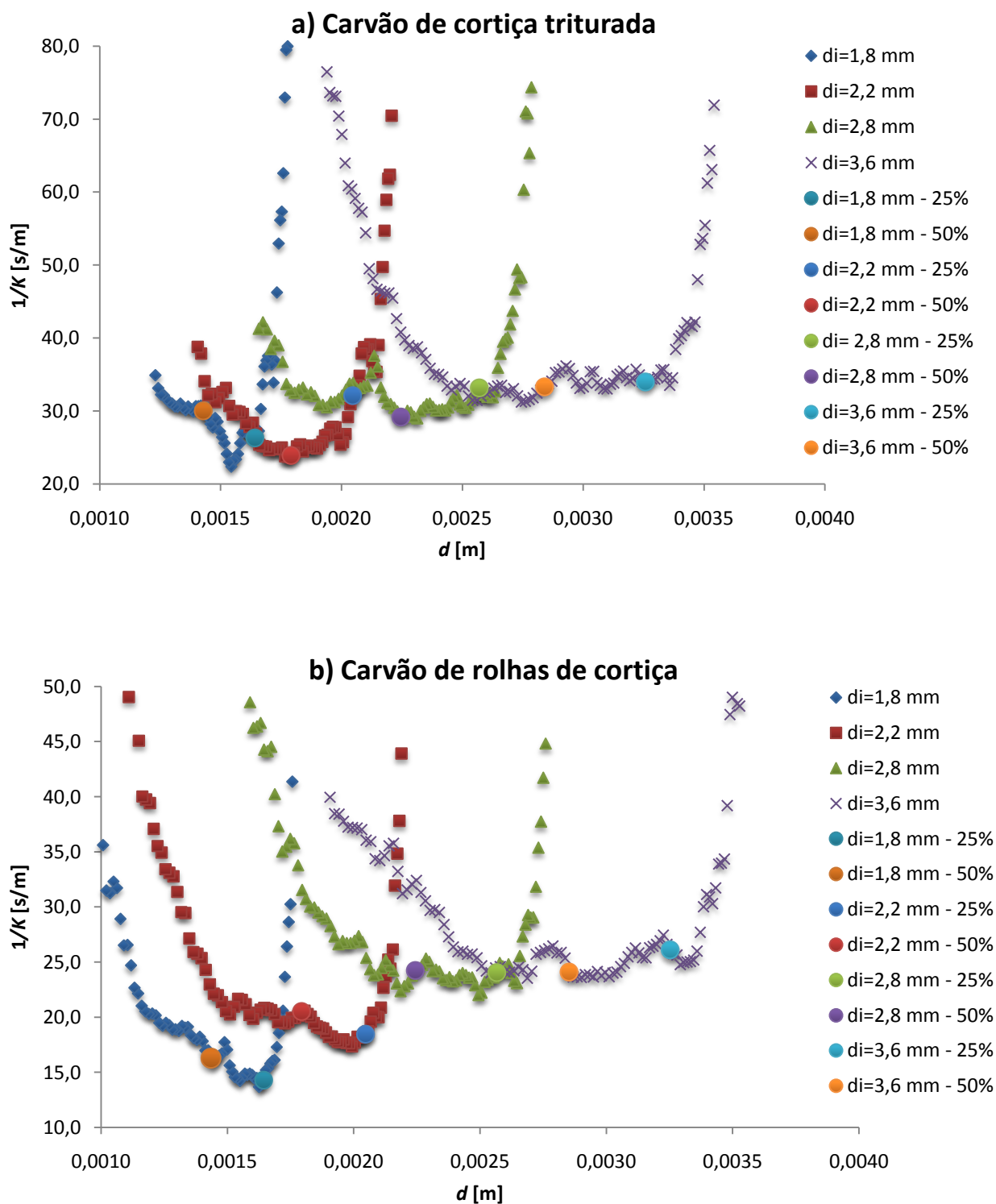


Figura 4.8 - Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para as partículas de: a) carvão de cortiça triturada e b) rolhas de cortiça.



As evoluções muito rápidas da resistência global de queima em função do diâmetro no início e no fim da reacção de combustão não são consideradas para a avaliação, ou seja, ignoram-se as duas 'pernas' do 'U', pelas razões já apontadas. Os valores analisados reportam-se apenas à zona intermédia, isto é, à base do 'U'.

Para todos estes ensaios efectuados foram utilizados os mesmos tamanhos das partículas, as mesmas condições de queima e a mesma massa inicial da carga, que foi de um grama. Para todas as figuras a subida do valor de  $1/K$  após atingir o mínimo dá-se, em geral em duas fases, uma de menor gradiente, seguida de outra de maior gradiente, isto verifica-se para os três tamanhos menores. Para o tamanho de maior diâmetro a evolução quando se atinge o mínimo é de menor gradiente, não havendo uma fase de maior gradiente. Com o aumento do tamanho da partícula nota-se que a base do 'U' aumenta em todas as situações.

Como já referenciado acima, a forma das curvas tem como uma principal causa o fenómeno de fragmentação das partículas que, no tratamento dos dados experimentais, aparece sob a forma de uma redução intensa da resistência global no início da queima. Pelo contrário, no final da reacção acontece o oposto, isto é, nas representações gráficas surge na forma de um aumento significativo da resistência à queima. Isto porque as curvas de  $1/K$  foram obtidas na suposição de uma carga de partículas de tamanho uniforme, mas devido à fragmentação inicial que ocorre quando a carga está a iniciar a queima, vai haver uma variabilidade dimensional. Ou seja, as partículas de menor tamanho desaparecem mais cedo o que faz com que o número de partículas constituintes da carga diminua e seja inferior ao inicialmente assumido, no final da reacção. Este desaparecimento das partículas no final da queima deve-se à queima total das partículas de menor tamanho presentes na carga pois tendo menor massa consomem-se primeiro.

#### **4.5 Dados Cinéticos Para os Dois Tipos de Carvões**

Das figuras acima representadas para as evoluções da resistência global verifica-se que para se poder obter uma linha de declive positivo ou nulo tem de se considerar os pontos de menor resistência à queima, para os quatro diâmetros ensaiados. Assim sendo, a evolução de  $1/K$  com  $d$  segue uma evolução conforme a prevista pela teoria, então, pode-se determinar os parâmetros cinéticos para os instantes da queima a que correspondem 25 e 50 % de taxa de recuperação de carbono, os quais se situam na zona dos pontos de menor resistência à queima. Os pontos mais fidedignos para se tirarem conclusões são os pontos de 50 % de taxa de recuperação, pois encontram-se numa zona de resistência mínima da resistência. Os pontos a 25 % de recuperação de carbono nem sempre estão numa zona mínima de resistência, não sendo por isso os valores mais adequados para obtenção de resultados. As representações gráficas, com as rectas de ajuste aos pontos de resistência global de 25 e 50 %, estão representadas a seguir para os dois tipos de carvões e para várias temperaturas utilizadas nos testes.

#### 4.5.1 Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 650 °C

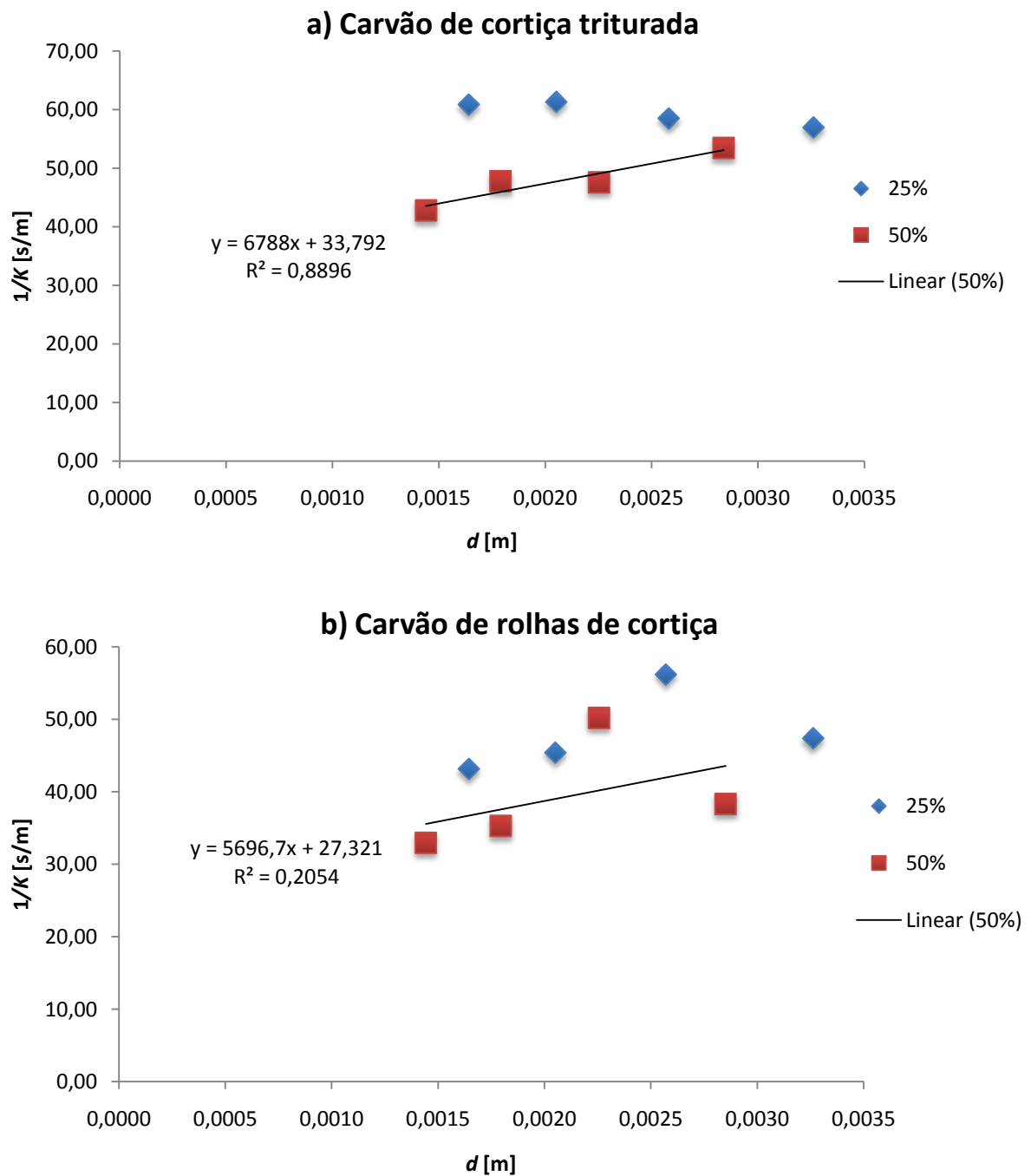
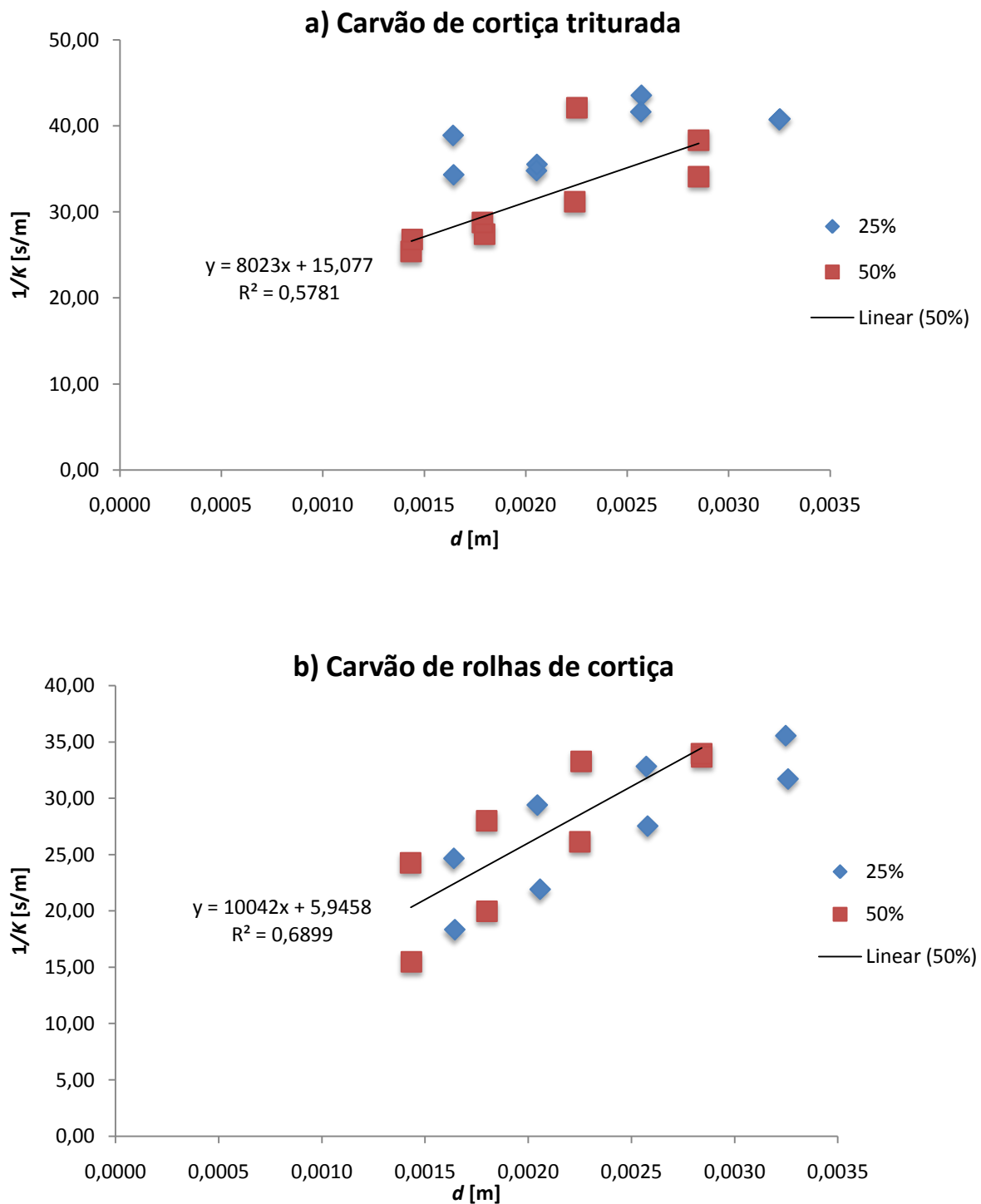


Figura 4.9 - Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50 % de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.

#### 4.5.2 Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 750 °C



**Figura 4.10 – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50 % de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.**

#### 4.5.3 Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 800 °C

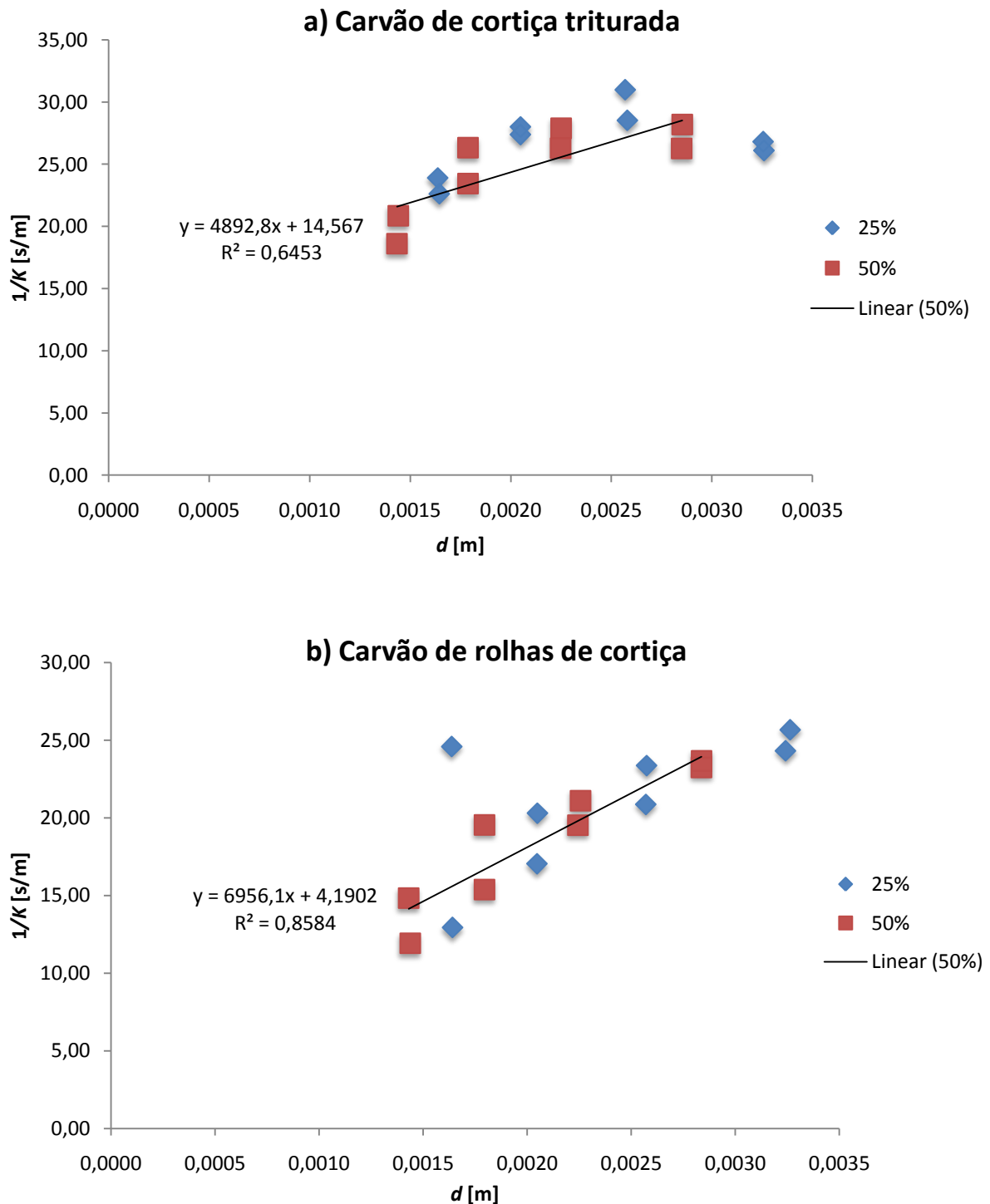


Figura 4.11 – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50 % de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.

#### 4.5.4 Recta de Ajuste dos Valores Instantâneos da Resistência Global a 50 % de Queima para a Temperatura de 850 °C

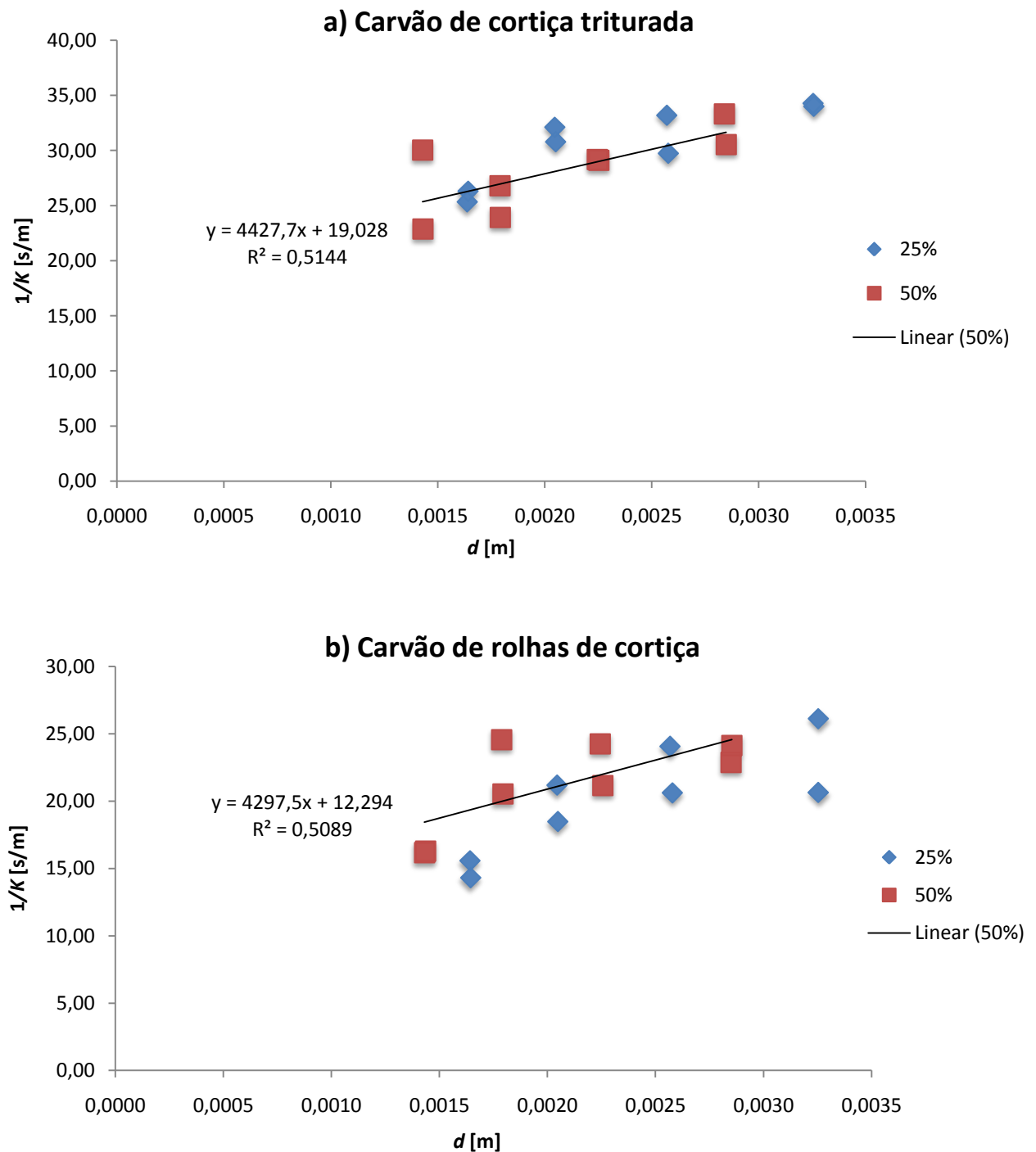


Figura 4.12 – Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global a 50 % de queima para partículas de: a) Carvão de cortiça triturada e b) Carvão de rolhas de cortiça.

Para a obtenção destas representações gráficas de  $1/K$  versus  $d$  obtiveram-se para os quatro tamanhos os valores instantâneos de  $1/K$  para 25 e 50 % e os valores de  $d$  correspondentes. Para a obtenção da correlação colocou-se, para cada temperatura, o conjunto de pontos dos ensaios de 25 % e de 50 %. Isto procedeu-se tanto para o carvão de cortiça triturada como de rolhas. Da análise das figuras pode ver-se que a resistência global da reacção diminui com a temperatura. De referir que os valores obtidos de  $1/K$  para o carvão de cortiça triturada são mais elevados do que os valores obtidos para o carvão de rolhas de cortiça, mas a diferença não é significativa, embora seja recomendável estudar-se com algum cuidado a razão de tais discrepâncias.

Na Tabela 4.3 e 4.4 encontram-se os parâmetros cinéticos,  $Sh$  e  $k_c$ , de acordo com a Equação (4.1). A determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.3 e 4.4 pressupõe a queima do carbono a CO na superfície da partícula ( $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ ), sendo o CO oxidado a  $CO_2$  longe da partícula. Nas condições aqui tratadas, a queima a  $CO_2$  é sempre longe da partícula, de modo que este é o mecanismo de queima adoptado, o mesmo sugerido por Guedes de Carvalho *et al.* (1998).

**Tabela 4.3 - Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste dos valores instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência de 25 e 50 % de queima. Partículas de carvão de cortiça triturada.**

T. Leito °C	Condições de resistência	Recta de Ajuste		Sh	$k_c$ (m/s)
		Ord. Origem	Declive		
650	25%	59,42	0,00	0,00	0,03
	50%	33,79	6787,99	1,29	0,06
750	25%	30,18	3624,95	2,07	0,07
	50%	15,08	8022,99	0,93	0,13
800	25%	22,61	1764,73	3,95	0,09
	50%	14,57	4892,79	1,43	0,14
850	25%	20,13	4455,98	1,46	0,10
	50%	19,03	4427,72	1,47	0,11

**Tabela 4.4 - Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste dos valores instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência de 25 e 50 % de queima. Partículas de carvão de rolhas de cortiça.**

T. Leito °C	Condições de resistência	Recta de Ajuste		Sh	$k_c$ (m/s)
		Ord. Origem	Declive		
650	25%	39,20	3708,58	2,36	0,05
	50%	27,32	5696,70	1,53	0,07
750	25%	9,97	7469,57	1,00	0,20
	50%	5,95	10041,54	0,75	0,34
800	25%	11,15	4201,17	1,66	0,18
	50%	4,19	6955,42	1,00	0,48
850	25%	8,39	4931,18	1,32	0,24
	50%	12,29	4297,54	1,52	0,16

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 pode ver-se o peso relativo da cinética na resistência global, a negrito, bem como os valores das resistências difusivas ( $d/ShD_G$ ) e cinética ( $2/k_c$ ) para o instante da queima correspondente a 25 e 50 % da queima resistência global  $1/K$ . De referir que com o aumento da temperatura do leito existe uma redução da resistência global. Existe também uma tendência geral para a diminuição do peso da cinética com o aumento do diâmetro da partícula, o que é normal pois a componente difusiva aumenta com o tamanho. Das tabelas pode-se ver que existe uma diminuição do peso da cinética com o aumento da temperatura, mas para 750 °C existe uma redução muito elevada desse peso cinético, isto deve-se ao facto de na zona da resistência mínima existir uma variação muito grande dos valores, não havendo uma zona de resistência mínima.

**Tabela 4.5 - Peso relativo da resistência cinética para a queima de partículas de carvão de cortiça triturada.**

		T. Leito (°C)	650		750		800		850	
		$f$ (%)	25	50	25	50	25	50	25	50
$d_i$ (mm)	1,8	$1/K$	59,4	43,6	36,1	26,6	25,5	21,6	27,4	25,4
		$2/k_c$	59,4	33,8	30,2	15,1	22,6	14,6	20,1	19,0
		$d/ShDG$	0,00	9,77	5,96	11,51	2,91	7,02	7,31	6,35
		<b>Cinética (%)</b>	<b>100</b>	<b>77,6</b>	<b>83,5</b>	<b>56,8</b>	<b>88,6</b>	<b>67,5</b>	<b>73,3</b>	<b>75,0</b>
	2,2	$1/K$	59,4	45,9	37,6	29,5	26,2	23,3	29,3	27,0
		$2/k_c$	59,4	12,2	30,2	15,1	22,6	14,6	20,1	19,0
		$d/ShDG$	0,00	12,21	7,45	14,34	3,63	8,73	9,14	7,95
		<b>Cinética (%)</b>	<b>100</b>	<b>73,6</b>	<b>80,2</b>	<b>51,3</b>	<b>86,2</b>	<b>62,5</b>	<b>68,8</b>	<b>70,5</b>
	2,8	$1/K$	59,4	49,1	39,5	33,1	27,2	25,6	31,6	29,0
		$2/k_c$	59,4	33,8	30,2	15,1	22,6	14,6	20,1	19,0
		$d/ShDG$	0,00	15,30	9,31	17,98	4,56	10,99	11,48	9,98
		<b>Cinética (%)</b>	<b>100</b>	<b>68,8</b>	<b>76,4</b>	<b>45,7</b>	<b>83,2</b>	<b>57,0</b>	<b>63,7</b>	<b>65,6</b>
	3,6	$1/K$	59,4	53,1	42,0	37,9	28,4	28,5	34,6	31,6
		$2/k_c$	59,4	33,8	30,2	15,1	22,6	14,6	20,1	19,0
		$d/ShDG$	0,00	19,27	11,79	22,82	5,77	13,93	14,52	12,62
		<b>Cinética (%)</b>	<b>100</b>	<b>63,7</b>	<b>71,9</b>	<b>39,9</b>	<b>79,7</b>	<b>51,1</b>	<b>58,1</b>	<b>60,1</b>

**Tabela 4.6 - Peso relativo da resistência cinética para a queima de partículas de carvão de rolhas de cortiça.**

		T. Leito (°C)	650		750		800		850	
		$f$ (%)	25	50	25	50	25	50	25	50
$d_i$ (mm)	1,8	$1/K$	45,3	35,5	22,2	20,3	18,0	14,1	16,5	18,4
		$2/k_c$	39,2	27,3	9,9	5,9	11,1	4,2	8,4	12,3
		$d/ShDG$	6,10	8,22	12,33	14,39	6,86	9,89	8,11	6,18
		<b>Cinética (%)</b>	<b>86,5</b>	<b>76,9</b>	<b>44,5</b>	<b>29,2</b>	<b>61,9</b>	<b>29,8</b>	<b>50,8</b>	<b>66,5</b>
	2,2	$1/K$	46,8	37,5	25,3	24,0	19,7	16,5	18,5	20,0
		$2/k_c$	39,2	27,3	9,9	5,9	11,1	4,2	8,4	12,3
		$d/ShDG$	7,61	10,22	15,40	18,07	8,58	12,33	10,11	7,72
		<b>Cinética (%)</b>	<b>83,7</b>	<b>72,8</b>	<b>39,1</b>	<b>24,8</b>	<b>56,5</b>	<b>25,4</b>	<b>45,3</b>	<b>61,4</b>
	2,8	$1/K$	48,7	40,2	29,2	28,6	21,9	19,7	21,1	22,0
		$2/k_c$	39,2	27,3	9,9	5,9	11,1	4,2	8,4	12,3
		$d/ShDG$	9,53	12,85	19,34	22,63	10,76	15,47	12,71	9,70
		<b>Cinética (%)</b>	<b>80,4</b>	<b>68,0</b>	<b>33,8</b>	<b>20,8</b>	<b>50,9</b>	<b>21,3</b>	<b>39,7</b>	<b>55,8</b>
	3,6	$1/K$	51,3	43,6	34,3	34,5	24,8	23,7	24,4	24,6
		$2/k_c$	39,2	27,3	9,9	5,9	11,1	4,2	8,4	12,3
		$d/ShDG$	12,10	16,25	24,42	28,52	13,61	19,55	16,07	12,29
		<b>Cinética (%)</b>	<b>76,4</b>	<b>62,7</b>	<b>28,8</b>	<b>17,3</b>	<b>45,0</b>	<b>17,7</b>	<b>34,3</b>	<b>50,0</b>

Os resultados a 25 % de queima são sempre muito discutíveis, pois o aquecimento destas partículas muito pouco densas, ou seja muito porosas, deverá demorar bastante mais tempo do que se fossem de outro tipo de carvão vegetal. Ao mesmo tempo questões associadas a uma fragmentação inicial levam a que se olhem para estes valores com muitas cautelas. Já a 50 % de queima a reacção está mais estabilizada e os resultados deverão ser mais fiáveis.



## 5. Comparação e Avaliação dos Resultados

Depois de no capítulo anterior se terem calculado os dados cinéticos e difusivos para os dois tipos de carvões, isto é, determinou-se a constante cinética da reacção em fase heterogénea  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  e o número de Sherwood, é possível agora obter-se uma equação de Arrhenius para esta constante da taxa da reacção.

Como para cada ensaio se obtiveram valores de  $k_c$  correspondentes às ordenadas na origem das rectas  $1/K$  versus  $d$ , assim como da temperatura da partícula no intervalo de tempo adoptado para o tratamento dos resultados, a obtenção da lei de Arrhenius é simples.

### 5.1 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos para os Carvões Estudados

A equação de Arrhenius é utilizada para relacionar a constante da taxa de uma reacção química, constante cinética, com a temperatura, sendo essa equação,

$$k_c = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.1)$$

sendo,

$A$  o factor pré-exponencial;

$E_a$  a energia de activação;

$\bar{R}$  a constante universal dos gases perfeitos;

$T$  a temperatura absoluta da partícula.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos  $A$  e  $E_a$  a partir do conhecimento dos valores experimentais da constante da reacção  $k_c$  e da temperatura  $T$  das partículas pode ser conseguida aplicando logaritmos naturais aos dois membros da Equação (5.1) e representando graficamente  $\ln k_c$  versus  $1/T$ .

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{\bar{R}} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

Do declive da recta obtida tira-se o valor da energia de activação e da ordenada na origem o valor do factor pré-exponencial. Sendo esta prática utilizada por vários autores (Moreira, 2007; Marques, 2007) para tratamentos da cinética de reacções de queima ou de decomposição térmica de carvões.

### 5.1.1 Temperatura das Partículas

Para continuar com a aplicação da metodologia que acima se descreve é necessário conhecer a temperatura das partículas a queimar no leito. Esta temperatura do leito vem sendo admitida, para efeitos de tratamento dos dados experimentais e obtenção de parâmetros cinéticos e difusivos, idêntica à temperatura das partículas, para esse efeito está-se a assumir que o reactor é isotérmico. Trata-se de uma aproximação que poderá induzir algum erro nos resultados.

Vários autores fazem referência sobre este assunto da determinação da temperatura das partículas, havendo alguma contradição sobre esta questão. Oka (2004) conclui que é necessário fazer mais trabalho de investigação para clarificar este assunto depois de ter feito uma revisão dos métodos experimentais e analíticos que têm sido usados na tentativa de determinar a temperatura das partículas a queimar num leito fluidizado.

A definição da temperatura de queima depende do equilíbrio entre a energia térmica libertada num dado instante de tempo pela reacção de combustão e a transferência de calor do leito para as paredes confinantes, para superfícies de transferência dentro e acima do leito e para a corrente quente de gases de combustão que deixam o leito. Mas conhecida a temperatura do leito, através da sua medição, basta apenas analisar-se as trocas caloríficas entre as partículas de combustível e as partículas inertes que constituem o grosso do leito.

A análise que seguidamente se desenvolve, apresenta um balanço energético a uma partícula de carbono (coque ou carvão vegetal), uma das componentes da carga de partículas que está a ser queimada nos ensaios experimentais. O objectivo desta análise é a determinação da temperatura a que a partícula está a queimar, de modo que os dados cinéticos e difusivos sejam posteriormente determinados em função desta temperatura de queima da partícula.

Existindo queima incompleta à superfície da partícula, modelo II, o CO queimará no infinito, em termos da partícula, de modo que uma grande parcela de calor de combustão do carbono (cerca de 2/3) se libertará suficientemente longe da superfície da partícula levando a uma nova situação térmica, Figura 5.1 que esquematiza o que se passa à superfície de uma partícula combustível.

Parte-se do balanço energético feito a uma partícula de carbono, como mostra a Figura 5.1, e considera-se que o processo de combustão se desenvolve em regime permanente, o que é uma aproximação um pouco forçada. Como o resultado final deste desenvolvimento matemático vai ser aplicado durante intervalos de tempo muito pequenos, quando comparados com o tempo de queima das partículas, o calor conduzido para o interior da partícula é desprezável,  $\dot{Q}_{s-i} = 0$ . Então,

$$\dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} = \dot{m}_C \Delta h' \quad (5.3)$$

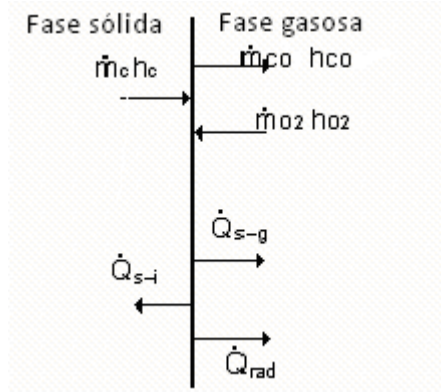
onde,

$\dot{m}_C h_C$  é a energia associada à corrente de carbono;

$\dot{m}_{O_2} h_{O_2}$  é a energia associada à corrente de  $O_2$ ;

$\dot{m}_{CO_2} h_{CO_2}$  é a energia associada à corrente de  $CO_2$ ;

$\Delta h'$  é a entalpia de combustão da reacção  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  e à temperatura  $T$ .



**Figura 5.1 - Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono a queimar em combustão incompleta à superfície.**

O resultado final do balanço energético á agora dado por:

$$\dot{m}_c \Delta h' + \dot{m}_c c_{pg} (T - T_b) \frac{\exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)\right]} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T^4 - T_b^4) = 0 \quad (5.4)$$

onde,

$\Delta h' = - 9211$  kJ/kg para 25 °C, ignorando-se a sua variação com  $T$ ;

$T$  é a temperatura da superfície da partícula que se pretende conhecer;

$T_b$  é a temperatura do leito no qual está inserida a partícula;

$\varepsilon_p$  é a emissividade de uma partícula de carbono;

$\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzeman;

$k_{tg}$  é a condutibilidade térmica do gás envolvente da partícula e que se pode considerar idêntica à do ar para uma temperatura  $T_b$ ;

$c_{pg}$  é o calor específico mássico à pressão constante do gás que envolve a partícula;

$d$  é o diâmetro instantâneo da partícula em combustão;

$\dot{m}_c$  é a taxa de queima da partícula e teoricamente é dada por,

$$m_c = 2 M_c \pi d^2 K c_p \quad (5.5)$$

onde,

$c_p$  é a concentração molar média do  $O_2$  no seio da fase densa do leito;

$1/K$  é a resistência global à queima em leito fluidizado.

Com a Equação (5.4) referente ao balanço térmico a uma partícula típica da carga que está a ser queimada é possível avaliar-se a sua temperatura  $T$  ao longo do tempo. Portanto, calculou-se numa folha de cálculo de EXCEL o valor de temperatura da partícula,  $T$ , ao longo do tempo de combustão da Equação (5.4) através do SOLVER. De facto apenas interessava conhecer a temperatura das partículas para os instantes críticos que eram usados para a determinação de dados cinéticos e difusivos e por isso apenas se calcularam os valores de  $T$  para 25 e 50 % de fracção queimada.

### 5.1.2 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos

Para cada ensaio obteve-se valores de  $k_c$  correspondentes às ordenadas na origem das rectas  $1/K$  versus  $d$ , assim como da temperatura da partícula no intervalo de tempo adoptado para o tratamento dos resultados.

De acordo com a lei de Arrhenius,

$$k_c = A \exp(-Ea/\bar{R}T) \quad (5.6)$$

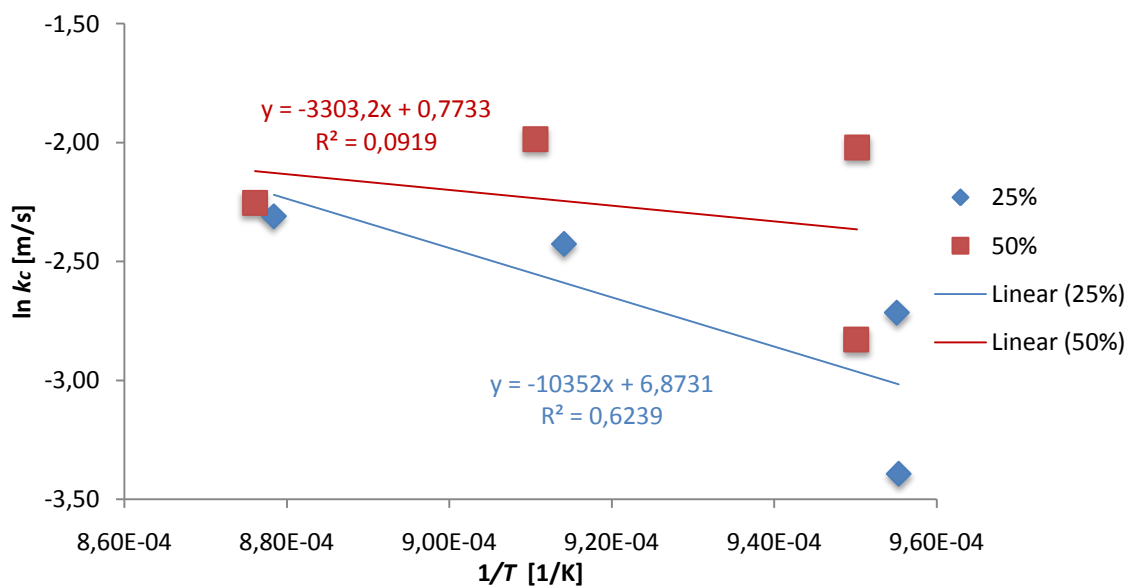
Aplicando-se logaritmos a ambos os membros da Equação (5.6) obtém-se a Equação (5.2), isto é, com isto sabe-se que ao traçar um gráfico de  $\ln(k_c)$  em função de  $1/T$  obtém-se uma recta de declive negativo ( $Ea/\bar{R}$ ) e ordenada na origem  $\ln(A)$ .

Pelo método de determinação da temperatura da partícula acima referido obtém-se os valores da Tabela 5.2 para 25 e 50 % da fracção queimada e da Tabela 4.3 e 4.4 sabe-se o valor de  $k_c$ .

Na Tabela 5.1 estão representados os dados da temperatura das partículas e os respectivos valores de  $1/T$  e também os valores de  $\ln(k_c)$ . Nas Figuras 5.2 e 5.3 estão representados os gráficos de  $\ln(k_c)$  em função de  $1/T$ . Destes gráficos pode-se obter os valores da energia de activação e factor pré-exponencial para os dois tipos de carvão. Com estes valores é possível obter duas correlações gerais para cada tipo de carvão, uma para 25 % e outra para 50 %, isto é, obteve-se quatro correlações gerais que permitem obter os valores da constante de velocidade da reacção  $k_c$  em função da temperatura absoluta da partícula  $T$ .

**Tabela 5.1 - Temperaturas do leito (nominal), temperatura da partícula e constantes cinéticas para 25 e 50 % de queima.**

	Temperatura Nominal (°C)	$f$ (%)	Temperatura Partícula (°C)	$k_c$ (m/s)	$1/T$ (1/K)	$\ln k_c$ (m/s)
Carvão de Cortiça Triturada	650	25	773,62	0,03	9,55E-04	-3,39
		50	779,38	0,06	9,50E-04	-2,83
	750	25	773,88	0,07	9,55E-04	-2,71
		50	779,26	0,13	9,50E-04	-2,02
	800	25	820,79	0,09	9,14E-04	-2,43
		50	825,00	0,14	9,11E-04	-1,99
	850	25	865,30	0,10	8,78E-04	-2,31
		50	868,32	0,11	8,76E-04	-2,25
Carvão de Rolhas de Cortiça	650	25	774,59	0,05	9,54E-04	-2,90
		50	779,76	0,07	9,50E-04	-2,50
	750	25	775,85	0,20	9,53E-04	-1,31
		50	779,93	0,34	9,50E-04	-1,42
	800	25	822,56	0,18	9,13E-04	-1,73
		50	826,64	0,48	9,09E-04	-1,15
	850	25	867,78	0,24	8,76E-04	-1,11
		50	867,78	0,16	8,76E-04	-1,80



**Figura 5.2 - Representação de Arrhenius para o carvão de cortiça triturada.**

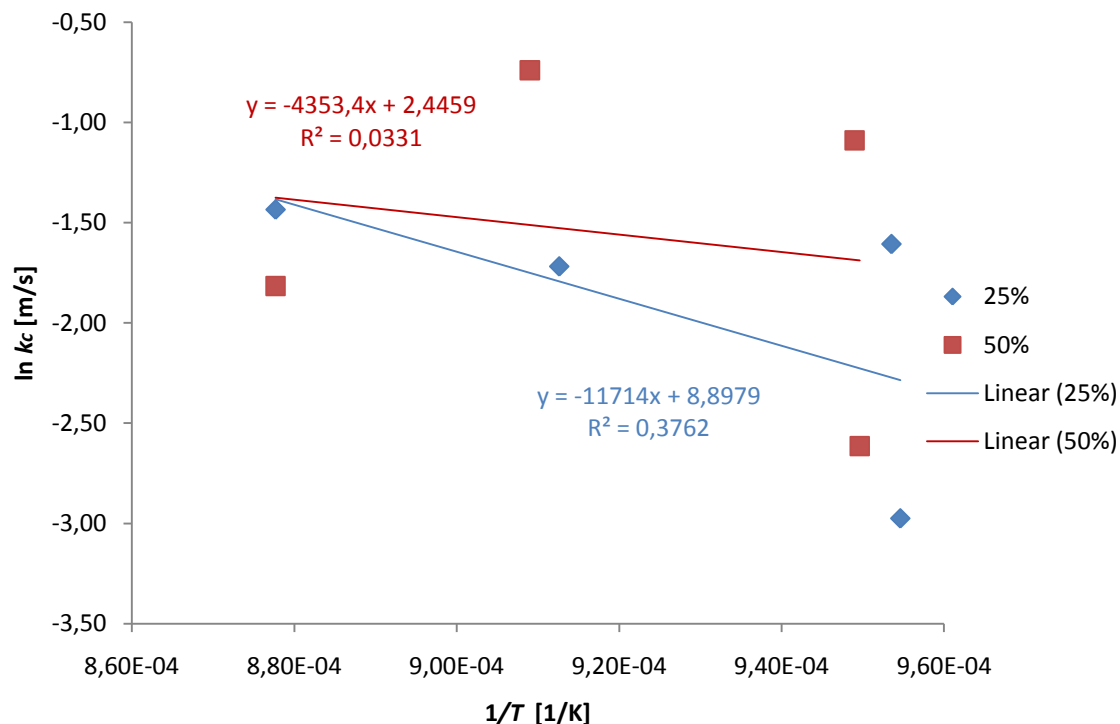


Figura 5.3 - Representação de Arrhenius para o carvão de rolhas de cortiça.

Com os dados da Tabela 5.1 podemos representar graficamente a Equação (5.2) para os dois carvões estudados, Figura 5.2 e 5.3, e obter daí os valores da energia de activação e factor pré-exponencial para esses carvões, que se apresentam na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Energia de activação e factor pré-exponencial para os dois tipos de carvão.

$f$ (%)	Carvão de Cortiça Triturada		Carvão de Rolhas de Cortiça	
	25	50	25	50
Declive	-10351,89	-3303,17	-11714,41	-4353,40
Ordenada na origem	6,87	0,77	8,90	2,45
$E_a$ (kJ/mol)	86,07	27,46	97,39	36,19
$A$ (m/s)	965,96	2,17	7316,92	11,54

Os valores da energia de activação obtidos experimentalmente estão um pouco abaixo dos dados existentes da literatura, Jansen *et al.* (1998) fizeram uma compilação de valores das energias de activação para carvões de vários tipos de madeira e em várias condições de queima existentes na literatura, e reportam no seu artigo valores entre 84,9 e 160 kJ/mol.

### 5.1.3 Correlações Gerais

Com os valores obtidos da recta de ajuste das Figuras 5.2 e 5.3, substituíram-se na Equação (5.6), ficando então com o seguinte aspecto as equações da constante da taxa de reacção  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  referentes aos dois tipos de carvão de cortiça. De referir que a fracção queimada mais fidedigna é a de 50 %, mas como a correlação,  $R^2$ , para essa fracção é muito baixa representa-se também as equações para 25 %.

Para o carvão de cortiça triturada obteve-se as seguintes correlações,  
para  $f = 50 \%$ ,

$$k_c = 2,2e^{-27,46 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (5.7)$$

para  $f = 25 \%$ ,

$$k_c = 966e^{-86,07 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (5.8)$$

Para o carvão de rolhas de cortiça as correlações são,  
para  $f = 50 \%$ ,

$$k_c = 11,5e^{-36,19 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (5.9)$$

para  $f = 25 \%$ ,

$$k_c = 7317e^{-97,39 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (5.10)$$

Moreira (2007) obteve valores da energia de activação para carvões vegetais entre 54 e 117 kJ/mol. Para os dois tipos de carvão de cortiça os valores da fracção de 25 % estão dentro da gama referida atrás. Para a fracção de 50 % os valores estão abaixo dos dados existentes da literatura.





## 6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objectivo a queima de cargas individuais com vista à determinação dos parâmetros controladores da queima de partículas de carvão de cortiça triturada e carvão de rolhas de cortiça.

Todos os ensaios foram efectuados para o caudal de ar de  $U/U_{mf} = 1,5$ , com uma carga das partículas de massa  $m_c = 1$  g, uma gama de temperaturas entre 650 a 850 °C e diferentes granulometrias das partículas ( $3,15 \text{ mm} < d_p < 4,00 \text{ mm}$ ;  $2,50 \text{ mm} < d_p < 3,15 \text{ mm}$ ;  $2,00 \text{ mm} < d_p < 2,50 \text{ mm}$  e  $1,60 \text{ mm} < d_p < 2,00 \text{ mm}$ ).

Foi efectuada a pirólise da cortiça antes da queima para se obter melhores resultados, pois após a pirólise fica-se praticamente só com carbono, evitando-se que durante a queima os carvões sofram em simultâneo um processo de pirólise com libertação de compostos de elevado peso molecular sob a forma de vapores que se escapam rapidamente da zona de reacção sem queimar, dificultando a análise dos gases queimados. Este fenómeno é particularmente evidente para queima a baixas temperaturas do leito.

Para a obtenção dos valores referentes à percentagem de carbono fixo, humidade, voláteis e cinzas efectuou-se a análise imediata do carvão. As taxas de recuperação do carbono, obtido por integração da curva de  $\text{CO}_2$ , são muito próximas dos cem por cento, sendo que em muitos casos, pode-se dizer que o carbono fixo queima totalmente a  $\text{CO}_2$ .

Ao analisar os resultados obtidos, conclui-se que o controlo é predominantemente cinético, podendo-se deste modo obter os valores referentes à cinética da reacção  $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  que se dá à superfície das partículas. Obtiveram-se quatro correlações para a previsão da constante cinética, duas para o carvão de cortiça triturada e outras duas para o carvão de rolhas de cortiça, usando-se a lei de Arrhenius. Esta conclusão é contudo passível de uma reavaliação futura pois é bem provável, conforme se constatou por observação visual durante os ensaios, que este tipo de carvão altamente poroso possa queimar a tamanho praticamente constante e como tal seja necessário proceder-se a uma reavaliação dos resultados experimentais à luz de um modelo matemático que leve em consideração esta questão.

Mostrou-se que os valores da energia de activação obtidos experimentalmente estão um pouco abaixo dos dados existentes da literatura. Para os dois tipos de carvão de cortiça os valores da fracção de 25 % estão dentro da gama de dados existentes da energia de activação mas para a fracção de 50 % os valores estão abaixo dos dados existentes da literatura.

Será necessário desenvolver um novo modelo matemático em que a evolução da queima dependa da variação da massa volúmica das partículas a queimar. Com um modelo onde o tamanho da partícula não entre directamente nos resultados, mas que dependa da área intrínseca, pode-se obter valores diferentes de  $k_c$ . Pois o que se

verifica é uma muito baixa correlação do  $k_c$  com a temperatura, sendo um dos valores de  $R^2$  de 0,03 para um dos casos. Os outros também têm valores muito baixos de  $R^2$ .

Um dos motivos para se utilizar um modelo em função da área intrínseca é devido ao facto do carvão de cortiça apresentar uma grande porosidade, como se depreende da sua massa volúmica muito baixa, o que faz com que a partícula queime a diâmetro quase constante pois esta tem espaços vazios no seu interior, ou seja, deve-se substituir a área superficial pela área intrínseca. Por outras palavras, as partículas queimam a tamanho (dimensões externas) constante mas com redução de densidade (massa volúmica). Esta readaptação do modelo e sua aplicação aos resultados experimentais poderá levar à obtenção de valores diferentes para a constante da taxa de reacção em fase heterogénea  $k_c$  e daí uma nova equação de Arrhenius.

Como sugestões para trabalhos futuros, uma vez que este trabalho é um estudo preliminar da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado, recomenda-se que se trabalhe numa gama mais alargada de temperaturas de leito. A possibilidade de se repetir mais ensaios com as mesmas temperaturas ou outras e com velocidades de fluidização mais elevadas também é recomendada.

## Anexos

### Anexo A – Análises dos Carvões Ensaaiados

Apresentam-se de seguida os dados da Análise Imediata constante dos Boletins de Ensaio fornecidos pelo LNEG, Laboratório de Caracterização de Combustíveis, assim como os valores das massas específicas, obtidas pelo método do porosímetro de mercúrio, fornecidos pela FEUP, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

**Tabela A.1 - Análise imediata da amostra de carvão de cortiça triturada.**

Determinação	Método	Unidade	Resultado	
			Como recebido	Base seca
Humidade total	NP 4323-B	% (m/m)	7,9	-
Matérias Voláteis	ASTM D 3174	% (m/m)	7,6	8,2
Cinzas (a 750 °C)	NP 3423	% (m/m)	4,4	4,8
Carbono Fixo	ASTM D 3172	% (m/m)	80,1	87

**Tabela A.2 - Propriedades físicas da amostra de carvão de cortiça triturada.**

	Método	Unidade	Resultado
Massa volúmica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,0987

**Tabela A.3 - Análise da amostra de carvão de rolhas de cortiça.**

Determinação	Método	Unidade	Resultado	
			Como recebido	Base seca
Humidade total	NP 4323-B	% (m/m)	8,5	-
Matérias Voláteis	ASTM D 3174	% (m/m)	10,5	11,5
Cinzas (a 750 °C)	NP 3423	% (m/m)	1,5	1,6
Carbono Fixo	ASTM D 3172	% (m/m)	79,5	86,9

**Tabela A.4 - Propriedades físicas da amostra de carvão de rolhas de cortiça.**

	Método	Unidade	Resultado
Massa volúmica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,1177

## Anexo B – Calibração da Placa Orifício

A curva de calibração do medidor de placa orifício que se utilizou para o cálculo do  $\Delta P_{ar}$  (cmH<sub>2</sub>O) está representada na Figura B.1. O caudal de fluidização foi determinado pelo medidor de placa de orifício, previamente calibrado pelo método do deslocamento positivo (Moreira, 2007), sendo a queda de pressão medida através de um manómetro em U contendo água como fluido manométrico.

### Placa-orifício ar Pressão cal. 1,8 bar rel./ Temp. cal. 25 °C

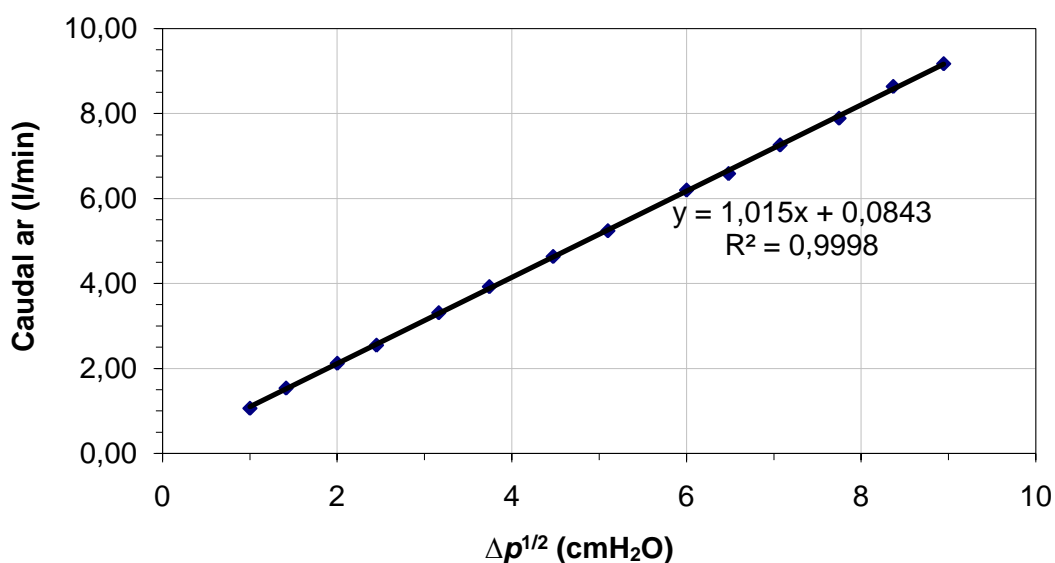


Figura B.1 - Curva de calibração do medidor de placa de orifício para ar, foi calibrada pelo método do deslocamento positivo.

## Referências Bibliográficas

ADENE/INETI, (2001), Fórum Energias Renováveis em Portugal - Relatório Síntese.

Araújo, D.S.S., (2008), "Co-Combustão de Biomassa e Carvão em leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de  $NO_x$ ,  $SO_2$ , CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado", Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Bioenergia.

Arbon, I.M., (2002), "Worldwide Use of Biomass in Power Generation and Combined Heat and Power Schemes", *Proc. Inst. Engrs*, 216, Part A: Power and Energy, p. 41-57.

Aresta, M., Tommasi, I., (1997), "Carbon Dioxide Utilisation in the Chemical Industry", *Energy Convers. Mgml*, Vol. 38.

Avedesian, M.M., Davidson, J.F., (1973), "Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 51,121.

Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., (2000), "Fast Pyrolysis Processes for Biomass", *Renewable and sustainable energy reviews*, 4 (2000) 1-73.

Chirone, R., Scala, F., Salatino, P., Solimene, R., Urciuolo, M., (2008), "Fluidized Bed Combustion of Pelletized Biomass and Waste-derived Fuels", *Combustion and Flame*, 155.

Coelho, P., Costa, M., (2007), "Combustão", *Edições Orion*, 1ª edição.

Davidson, J.F., Harrison, D., (1963), "Fluidised Particles", *Cambridge University Press*.

Demirbas, A., (2004), "Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels", *Progress in energy and combustion science*, 30, p.219-230.

Fennell, P.S., Kadchha, S., Lee, H.,-Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., (2007), "The Measurement of the Rate of Burning of Different Coal Chars in an Electrically Heated Fluidized Bed of Sand", *Chemical Engineering Science*, 62, 608-618.

Geldart, D., (1986), "Gas Fluidization Technology", *John Willey and Sons*, New York.

Guedes de Carvalho, J.R.F., Pinto, A.M.F.R, Pinho, C.M.C.T., (1991), "Mass Transfer Around Carbon Particles Burning in Fluidised Beds", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, Vol. 69, Part A.

Janse, A.M.C., de Jonge, H.G., Prins, W., van Swaaij, W.P.M., (1998), "Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood, Ind. Eng. Res., 37, 3909-3918.

Koppejan, J., Loo, S.V., (2008), "The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing", Earthscan, UK.

Kornneef, J., Junginger, M., Faaij, A., (2007), "Development of Fluidized Bed Combustion – An Overview of Trends, Performance and Cost", *Progress in Energy and Combustion Science*, 33 (2007), 19-55.

Kulasekaran, S., Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., Biggs, M.J., (1998), "Combustion of a Porous Char Particle in an Incipiently Fluidized Bed, *Fuel*, 77, Nº 14.

Kunii, D., Levenspiel, O., (1991), "Fluidization Engineering", 2<sup>nd</sup> edition, *Butterworth-Heinemann*, Boston.

Marques, M.A.A., (2007), "Estudo Preliminar das Taxas de Reacção de Carvão de Pinheiro Manso em Leito Fluidizado", Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau mestre em Fundamentos e Aplicações de Mecânica de Fluidos, pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Mesa, J.M., Rocha, J.D., Olivares, E., Barboza, L.A., Brossard, L.E., Brossard Junior, L.E., (2003), "Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa", *Revista Analytica*, Maio 2003, Nº4.

Moreira, N.A.R., (2007), "Caracterização da Combustão de Carvões Vegetais em Leito Fluidizado", Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Mota, O.D.S., Campos, J.B.L.M., (1994), "Combustion of Coke With High Ash Content in Fluidised Beds", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50.

Oka, S.N., (2004), "Fluidized Bed Combustion", *Marcell Dekker*, Inc.

Patzek, W.T., Pimentel, D., (2005), "Thermodynamics of Energy Production from Biomass", *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24, 327-364.

Pinho, C.M.C.T., (2009), "Combustão", Sebenta para a cadeira de Tecnologias Energéticas Avançadas, Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

Pinho, C.M.C.T., (2009), "Considerações sobre a queima de carvões vegetais em regime permanente num leito fluidizado borbulhante", Sumário pormenorizado da lição conforme definido no Decreto-Lei 239/2007 de 19 de Junho, Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

Pinho, C.M.C.T., (1984), "Combustão de coque em leito fluidizado: recolha de dados cinéticos à escala laboratorial", Tese de Doutoramento apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

Ribeiro, L.J.S., (2002), "Combustão de Propano em Leitos Fluidizados de Areia", Tese de doutoramento, Universidade do Porto.

Ribeiro, L., Pinho, C., (2006), "Combustion of Slugs of Propane and Air Moving Up Trough an Incipiently Fluidized Bed", *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 11, No.3.

Ribeiro, L., Pinho, C., (2009), "A Simple Approach to Numerical Modeling of Propane Combustion in Fluidized Beds", *Chem. Eng. Comm.*, 196:305-329.

Ribeiro, L., Pinho, C., (2004), "Generic Behaviour of Propane Combustion in Fluidized Beds", *Trans. I. Chem. E.*, Part A.

Ross, I.B., Davidson, J.F., (1981), "The Combustion of Carbon Particles in a Fluidized Bed", *Trans. I. Chem. E.*, Vol. 59.

Ross, I.B., Davidson, J.F., Pastel, M.S., (1981), "The Temperature of Burning Carbon Particles in a Fluidized Bed", *Trans. I. Chem. E.*, Vol. 59.

Salatino, P., Chirone, R., Scala, F., (2000), "The Relevance of Attrition to the Ashes During Fluidized-bed Combustion of a Biomass", *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, 2000/pp. 2279-2286.

Saxena, S.C., Jotshi, C.K., (1994), "Fluidized-bed Incineration of Waste Materials", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 20.

Scala, F., Chirone, R., Salatino, P., (2003), "The Influence of Fine Char Particles Burnout on Bed Agglomeration During the Fluidized Bed Combustion of a Biomass Fuel", *Fuel Processing Technology*, 84.

Smil, V., (1991), "Population Growth and Nitrogen: An Exploration of a Critical Existential Link", *Population and Development Review*, 17:569-601.

White, F., (1991), "Viscous Fluid Flow", McGraw-Hill.